

APUNTES DE CINÉTICA Y CATÁLISIS

Lilia Fernández Sánchez
Gustavo Rodríguez González

CINÉTICA QUÍMICA y CATÁLISIS

La **cinética química** es un tema o área de la fisicoquímica, la cual es una rama de la química.

La Fisicoquímica moderna tiene firmes bases en la Física pura. Áreas de estudio muy importantes en ella incluyen a la Termoquímica (termodinámica química), cinética y Dinámica química, Química cuántica, Mecánica estadística, Electroquímica, Magnetoquímica, energética, química del estado sólido y de superficies y espectroscopia. La Fisicoquímica forma parte fundamental en el estudio de la ciencia de materiales.

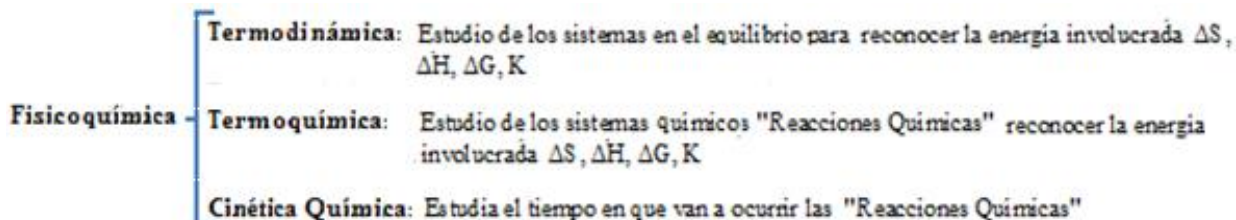


Tabla 1

| Proceso químico o reacción química | ΔG Termodinámica | Tiempo Cinética |
|---|---------------------------------|--------------------|
| Descomposición del agua en H_2 y O_2 $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2 + O_2$ Realizar una electrolisis (corriente) | No espontaneo $\Delta G > 0$ | ----- |
| Fotosíntesis Realizar reacción entre $CO_{2(g)}$, H_2O y luz solar $H_2O + CO_2 \xrightarrow{luz} \text{Almidón} + O_2$ Catalizador \rightarrow clorofila | Espontaneo $\Delta G < 0$ | 10^{-12} seg |
| La saponificación del acetato de etilo $ \begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-O-CH_2-CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3-C-O^-Na^+ + CH_3-CH_2-OH \end{array} $ | Espontaneo $\Delta G < 0$ | ~ 0.6 hrs |
| Cemento + agua \rightarrow cemento fraguado | Espontaneo $\Delta G < 0$ | 30hrs-24hrs |
| -Oxidación $Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ Catalizador agua | Espontaneo $\Delta G < 0$ | 30 días |
| $C_{(grafito)} \rightarrow$ diamante $sp^2 \rightarrow sp^3$ | Espontaneo $\Delta G < 0$ | Millones de años |

La termodinámica nos indica si un proceso va a ocurrir $\Delta G < 0$ pero la cinética química, estudia el tiempo en que ocurren las reacciones químicas, es decir, estudia la velocidad de las reacciones químicas, como el cambio de concentración de reactivos y productos en el tiempo y los factores que lo afectan: la concentración, la temperatura, el tamaño de la partícula (superficie de contacto mayor), la presión, catalizador, inhibidor, medio ambiente.



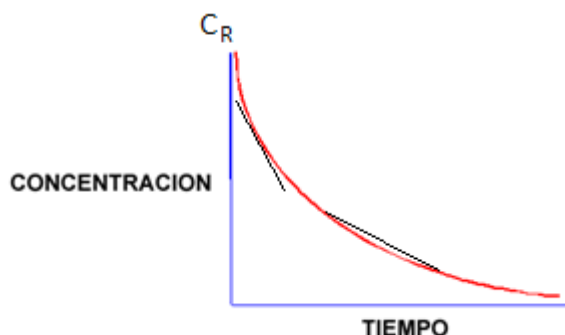
La cinética química estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción (Laidler y Meiser, 1997; Chang, 2002; Brown et al., 1998; Ball, 2004). La velocidad r es la variación de una propiedad del sistema de reacción que cambia con el tiempo $r = \Delta x / \Delta t$, donde x es la propiedad del sistema (concentración, cantidad de moles, presión, conductividad, absorbancia, etc.).

Velocidad de una reacción química. Se define como el cambio de concentración en el tiempo.

$$\left[\frac{\Delta C}{\Delta t}\right] = r$$

$r \rightarrow$ velocidad de una reacción química [Molar/tiempo]
 $C \rightarrow$ concentración [moles/litro]
 $n \rightarrow$ cantidad de moles o número de moles
 $t \rightarrow$ tiempo [s], [min], [hr]

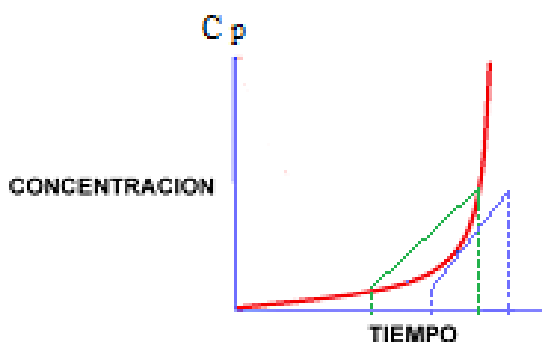
Ejemplo: Descomposición de R en el tiempo. $R \rightarrow P$



$$r = -\frac{dC_R}{dt} \quad \bar{r} = \frac{\Delta C_R}{\Delta t}$$

r velocidad instantánea,
tangente en un punto

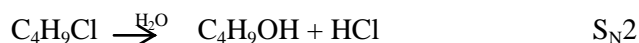
\bar{r} velocidad media



$$r = \frac{dC_P}{dt} \quad \text{Tangente en un punto}$$

$$\bar{r} = \frac{\Delta C_P}{\Delta t} \quad \text{Secante entre dos puntos}$$

Problema. Los datos de la siguiente Tabla, corresponden a la reacción:

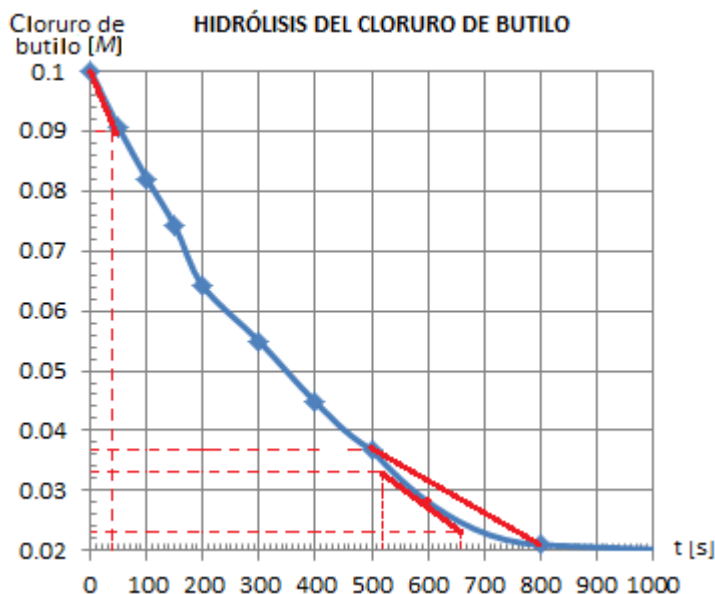


| t(s) | C(molar) |
|-------|----------|
| 0 | 0.1 |
| 50 | 0.0905 |
| 100 | 0.0820 |
| 150 | 0.0741 |
| 200 | 0.0641 |
| 300 | 0.0549 |
| 400 | 0.0448 |
| 500 | 0.0368 |
| 800 | 0.021 |
| 10000 | 0 |

Reactivo

- 1) trazar la curva de concentración vs tiempo
- 2) calcular la velocidad media entre 500s y 800s
- 3) calcular la velocidad instantánea en 600s
- 4) calcular la velocidad inicial

1)



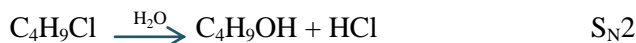
$$2) \quad \bar{r} = -\frac{\Delta C_R}{\Delta t} = -\frac{(0.02 - 0.368)}{(800 - 500)} = 5.26 \times 10^{-5} \text{ molar/s}$$

- 3) r = Trazar la tangente en 600 s y calcular la velocidad instantánea, $r =$
 4) r_0 = velocidad inicial = $(0.1-0.09)/40 = 0.00025$ molar/s = 2.5×10^{-4} M/s

Aplicar la Regresión Logística RL a los datos de la hidrólisis del cloruro de butilo (Fernández et al., 2015¹; Fernández et al., 2014²), con la ecuación obtener la velocidad instantánea en 600 s

Velocidad de reacción r y Estequiometria de una Reacción Química

Ejemplo: En el caso de la **hidrólisis del cloruro de butilo** se observa que en la reacción química 1 mol de cloruro de butilo reacciona con un mol de agua para producir un mol de alcohol butílico.



$$r = r_{\text{Cl}} = r_{\text{OH}}$$



r_0 = velocidad inicial de la reacción en un instante dado.
 r_{Cl} = velocidad de consumo del reactivo cloruro de butilo.
 r_{OH} = velocidad de formación del producto alcohol butílico.

Nota: Siempre y cuando la reacción sea elemental y ocurra en un solo paso.

Cuando la reacción química tiene estequiometria diferente las velocidades del consumo de los reactivos y la velocidad de formación del producto son diferentes. Una velocidad seria mayor en el reactivo o en el producto si su coeficiente estequiométrico es mayor.

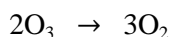


- ¿Cuál sustancia tiene mayor velocidad de reacción? HI
 ¿Qué sustancia tiene menor velocidad de reacción? H_2 , I_2
 ¿la velocidad de formación de I_2 es igual a de H_2 ? Si $r_{\text{I}_2} = r_{\text{H}_2}$

Para tener una **velocidad específica** r_{esp} de la reacción, las velocidades se igualan utilizando el reciproco de sus coeficientes estequiométricos.

$$r_{\text{esp}} = \frac{r_{\text{HI}}}{2} = \frac{r_{\text{H}_2}}{1} = \frac{r_{\text{I}_2}}{1}$$

Ejemplo: ¿Cuál es la reacción entre la velocidad de consumo del O_3 (velocidad de descomposición del ozono) y la velocidad de formación del oxígeno, de la siguiente reacción?



- a) ¿Cuál es la sustancia que tiene mayor velocidad? O_2
 b) Escribir la velocidad de reacción específica utilizando las velocidades de cada reactivo y producto y su respectivo coeficiente estequiométrico

¹ Fernández-Sánchez, L., Corral-López, E., Estrada-Guerrero, D., González-Martínez, E., Hernández-Martínez, L., Soto-Téllez, M.L. (2015). Av. cien. ing.: 6(2), 39-48. Sitio web:

http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cien_ing/2015/Vol6/Nro2/4-ACI1223-14-full.pdf

² Fernández, L., Corral, E., González, E. (2014). Manejo y uso de aplicaciones de calculadora Voyage™200.

URI: <http://hdl.handle.net/11191/2764>

$$r_{\text{esp}} = \frac{r_{\text{O}_3}}{2} = \frac{r_{\text{O}_2}}{3}$$

- c) Si la velocidad de formación del oxígeno es de $6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ en un instante dado, ¿Cuál es el valor de la velocidad de consumo del ozono en ese momento r_{O_3} ?

$$\frac{r_{\text{O}_3}}{2} = \frac{r_{\text{O}_2}}{3}$$

$$r_{\text{O}_3} = \frac{2 r_{\text{O}_2}}{3}$$

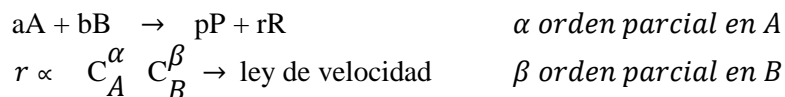
$$r_{\text{O}_3} = \frac{2 \times 6 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{3} = 4 \times 10^{-3} \text{ M/s}$$

Velocidad de reacción química y su concentración Ley de Guldberg y Waage

Relaciona a la velocidad r con la concentración de los reactivos siendo el factor de proporcionalidad, la constante de velocidad o coeficiente cinético.

- Si la reacción es elemental la constante de proporcionalidad es la constante de velocidad k .
- Si la reacción es no elemental (2 o más pasos de reacción) a la constante de proporcionalidad se le denomina “coeficiente cinético o coeficiente de velocidad”

Ejemplo



α orden con respecto a A

β orden con respecto a B

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

donde α y β se denomina ordenes parciales

La suma de todas las ordenes parciales se conoce como orden total n

k coeficiente de velocidad

La descomposición del pentóxido de nitrógeno se lleva a cabo conforme la siguiente reacción.



Si la velocidad de descomposición del pentóxido en un instante determinado es de 4.2×10^{-7}

a) Cuál es la velocidad $r_{\text{NO}_2} = -\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt}$ de formación del NO_2

b) Cuál es la velocidad de formación del O_2

$$r_{\text{esp}} = r_{\text{N}_2\text{O}_5}/2 = r_{\text{NO}_2}/4 = r_{\text{O}_2}/1$$

a) $r_{\text{N}_2\text{O}_5}/2 = r_{\text{NO}_2}/4$
 $2r_{\text{N}_2\text{O}_5} = r_{\text{NO}_2}$
 $r_{\text{NO}_2} = 8.4 \times 10^{-7}$

b) $r_{\text{N}_2\text{O}_5}/2 = r_{\text{O}_2}$
 $r_{\text{O}_2} = 2.1 \times 10^{-7}$

Constante de velocidad (rapidez) **k** y **ley de velocidad**

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots (1)$$

La ley de velocidad de una reacción química es tan complicada que debe determinarse de forma experimental y por lo general toma la forma de la ecuación 1.

$aA + bB \rightarrow pP + rR$ reacción bimolecular (A y B)

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \text{ línea recta}$$

Si la reacción química es elemental ocurre en una sola etapa y si la velocidad es específica los órdenes experimentales α y β coinciden con los coeficientes estequiométricos.

Si la reacción química es elemental la velocidad específica es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$r = -\frac{1}{a}r_A = -\frac{1}{b}r_B = \frac{1}{p}r_P = \frac{1}{r}r_R = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad \text{La concentración se puede expresarse entre corchetes}$$

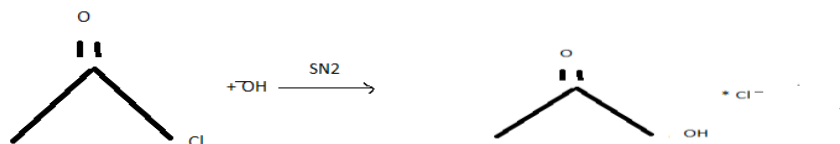
$$r = -k C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$r = -k C_A^\alpha C_B^\beta$$

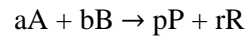
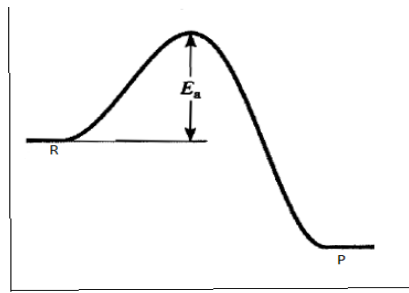
Lo más común es que las ordenes parciales (α y β) sean 0, 1, 2.... Pero hay órdenes fraccionarios o negativos. Ver siguiente Tabla

Orden global: Es la suma de las ordenes parciales α, β se determinan experimentalmente. Son independientes de la temperatura, la concentración y del tiempo.

Ejemplo de una reacción elemental.



E_a energía de activación



$$r_A = -k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad r_P = k_P C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$r_B = -k_B C_A^\alpha C_B^\beta \quad r_R = k_R C_A^\alpha C_B^\beta$$

Escribir las ecuaciones de velocidad específica respecto al componente A, B, P, R.

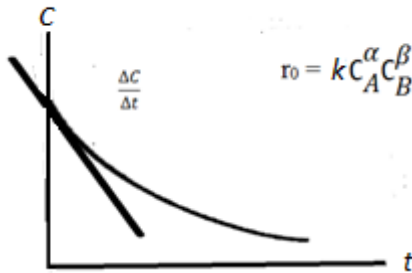
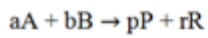
$$r_{\text{esp}} = -\frac{1}{a} r_A = -\frac{1}{b} r_B = +\frac{1}{p} r_P = +\frac{1}{r} r_R$$

$$r_{\text{esp}} = -\frac{1}{a} (-k_A C_A^\alpha C_B^\beta) = -\frac{1}{b} (-k_B C_A^\alpha C_B^\beta) = \frac{1}{p} (k_P C_A^\alpha C_B^\beta) = \frac{1}{r} (k_R C_A^\alpha C_B^\beta)$$

$$k_{\text{esp}} = \frac{1}{a} k_A = \frac{1}{b} k_B = \frac{1}{p} k_P = \frac{1}{r} k_R$$

Velocidad inicial, concentraciones

Los órdenes parciales pueden calcularse a través de las velocidades iniciales, (empíricamente)



Si en una corrida se mantiene constante la concentración de B, se obtiene.

$$r_1 = k_A C_{A1}^\alpha C_B^\beta \quad \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_A C_{A1}^\alpha C_B^\beta}{k_A C_{A2}^\alpha C_B^\beta} = \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)^\alpha$$

$$r_2 = k_A C_{A2}^\alpha C_B^\beta$$

Aplicando logaritmo

$$\ln \frac{r_1}{r_2} = \ln \left(\frac{C_{A1}^\alpha}{C_{A2}^\alpha} \right) = \alpha \ln \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)$$

$$\alpha = \ln \frac{r_1}{r_2} / \ln \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)$$

$$\alpha = \frac{\ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right)}{\ln \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)}$$

Corridas 3 y 4

Para encontrar el orden parcial del reactivo o componente B, se realizan dos corridas cinéticas con diferentes concentraciones de B manteniendo la concentración de A constante (Corrida 3 y 4)

$$\frac{r_3}{r_4} = \frac{k C_A^\alpha C_{B3}^\beta}{k C_A^\alpha C_{B4}^\beta}$$

$$\frac{r_3}{r_4} = \frac{C_{B3}^\beta}{C_{B4}^\beta} = \left(\frac{C_{B3}}{C_{B4}} \right)^\beta$$

$$\ln \frac{r_3}{r_4} = \beta \ln \left(\frac{C_{B3}}{C_{B4}} \right)$$

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{r_3}{r_4} \right)}{\ln \left(\frac{C_{B3}}{C_{B4}} \right)}$$

Cuando una reacción es de **primer orden** con respecto a un reactivo los cambios en la concentración de ese reactivo predicen cambios directamente proporcionales a su velocidad. Si se duplica la concentración del reactivo la velocidad también se duplica.

Cuando la ecuación de velocidad es de **segundo orden** con respecto a un reactivo en particular (orden parcial) al aumentar (duplicar) su concentración su velocidad aumenta con un factor de 4.

Este análisis se resume en la siguiente tabla.

Efecto sobre la velocidad inicial al duplicar la concentración inicial (de un reactivo).

| Orden α | C_A | $r = \text{se duplica o cambia} = k C_A^\alpha C_B^\beta$ |
|----------------|---------|---|
| -1 | duplica | $\frac{1}{2}$ |
| 0 | duplica | 1 |
| 1 | duplica | 2 |
| 2 | duplica | 3 |
| 3 | duplica | 4 |

Reacción bimolecular
Reacción síntesis

Tarea. Se midió la velocidad inicial de la reacción $A+B \rightarrow C$

- Inspeccionando los valores de la velocidad, deduzca el valor parcial de α del reactivo A.
- Por inspección deduzca el valor parcial de β .
- Escribir la ecuación de velocidad.
- Con la ecuación de velocidad, calcular el valor k en cada corrida ($k = \text{cte}$) a una temperatura dada e independiente de las concentraciones.
- Dar el orden global.
Utilizando los siguientes datos

| N _o corridas | C_A^α | C_B^β | r |
|-------------------------|--------------|-------------|-----------------------|
| 1 | 0.1M | 0.1 | 1.23×10^{-3} |
| 2 | 0.1M | 0.2 | 2.46×10^{-3} |
| 3 | 0.2M | 0.1 | 4.92×10^{-3} |

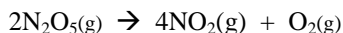
- a) Inspeccionando los valores de la velocidad, deduzca el valor parcial de α del reactivo A. **Al duplicar C_A la velocidad r cuadruplica lo que implica orden 2 en $C_A \Rightarrow C_A^2 = C_A^2$**
- b) Por inspección deduzca el valor parcial de β . **Al duplicar C_B la velocidad r duplica lo que implica orden 1 en $C_B \Rightarrow C_B^1 = C_B$**
- c) Escribir la ecuación de velocidad. **$r = kC_A^\alpha C_B^\beta = kC_A^2 C_B^1$**
- d) Con la ecuación de velocidad, calcular el valor k en cada corrida ($k=\text{cte}$) a una temperatura dada e independiente de las concentraciones.

| N _o corridas | C_A^α | C_B^β | r | $r = kC_A^2 C_B^1$ | $k = r/C_A^2 C_B^1$ |
|-------------------------|--------------|-------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 1 | 0.1M | 0.1 | 1.23×10^{-3} | | $1.23 [t^{-1}M^{-2}]$ |
| 2 | 0.1M | 0.2 | 2.46×10^{-3} | | $1.23 [t^{-1}M^{-2}]$ |
| 3 | 0.2M | 0.1 | 4.92×10^{-3} | | $1.23 [t^{-1}M^{-2}]$ |

- e) Dar el orden global. **$n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3$**

Método de las velocidades iniciales y el método estadístico: La aplicación de métodos estadísticos para ajustar curvas de concentración contra tiempo en la cinética química es innovadora. Han demostrado que la aplicación de regresiones matemáticas mejoran los resultados. El orden de reacción, determinado con las velocidades iniciales a partir de las curvas experimentales de concentración contra tiempo de diferentes corridas de una misma reacción química, mejoran los resultados con la aplicación de regresiones estadísticas. El artículo de Fernández et al. (2016³) muestra la aplicación de la estadística a la determinación de velocidades iniciales a través de la derivada de la ecuación ajustada de los datos evitando el trazo manual y reduciendo el tiempo de obtención de resultados. En el método de las velocidades iniciales se tienen órdenes parciales más cercanos a los esperados. La coherencia en los resultados con los esperados ayuda a comprender mejor la cinética química.

La Tabla 6 y 7 (corrida 1 y 2) contienen los datos de concentración y tiempo tomados de la literatura de la reacción C) de descomposición del pentóxido de dinitrógeno en tetracloruro de carbono CCl_4 a $45^\circ C$.



Las concentraciones iniciales del N_2O_5 son diferentes para emplear el método de las velocidades iniciales en la determinación del orden de reacción. La Figura 4 y la Figura 5 muestran las ecuaciones y curvas ajustadas.

³ Fernández, L., Corral, E., Hernández, L., Soto, M.L. (2016). Método de las velocidades iniciales en la cinética química con una aplicación de ajuste de datos. Libro electrónico. Compendio Investigativo. *Academia Journals Tomo 11 del libro Online Compendio Investigativo. Disponible en* <https://drive.google.com/drive/folders/0B4GS5FQQlIf9ZWktb0NJa1B2MTQ?usp=sharing>

Tabla 6. Concentración del N₂O₅ en función del tiempo a 45°C en CCl₄. Corrida 1

| Tiempo Segundos | Concentración N ₂ O ₅ Molar |
|-----------------|---|
| 0 | 0.91 |
| 300 | 0.75 |
| 600 | 0.64 |
| 1200 | 0.44 |
| 3000 | 0.16 |

McMurry, J. E., Fay R. C. Química General. 5a. Ed. Pearson Prentice Hall, 2009, p. 477

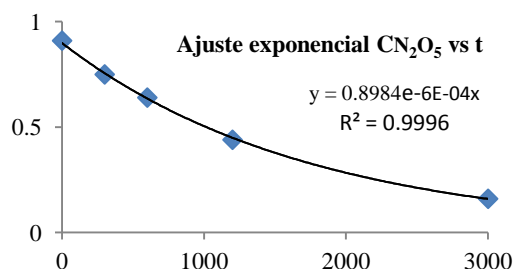


Figura 4. Curva ajustada concentración de N₂O₅ en el tiempo

Tabla 7. Concentración del N₂O₅ en función del tiempo a 45°C en CCl₄. Corrida 2

| Tiempo Minutos | Concentración de Br ₂ Molar |
|----------------|--|
| 0 | 2.33 |
| 184 | 2.08 |
| 319 | 1.91 |
| 526 | 1.67 |
| 867 | 1.36 |
| 1198 | 1.11 |
| 1877 | 0.72 |
| 2315 | 0.55 |

Maskill, H. The Investigation of Organic Reactions and their Mechanisms, Blackwell Publishing Ltd. Oxford, UK, 2006, pp. 54-55

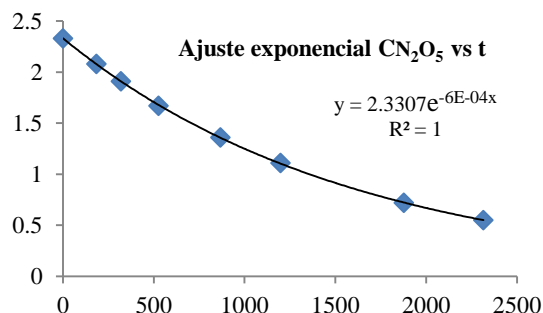


Figura 5. Curva ajustada concentración de N₂O₅ en el tiempo

En la Tabla 8 se registran las derivadas de las ecuaciones del ajuste de las concentraciones en función del tiempo de las corridas 1 y 2 de la reacción C) 2N₂O₅(g) → 4NO₂(g) + O₂(g), también se muestran los valores de la velocidad inicial (en el tiempo cero) y el cálculo del orden de reacción aplicando la Ecuación $\alpha = \ln(r_1/r_2)/\ln(C_1/C_2)$

$$r = k C_{N_2O_5}^{\alpha}$$

Tabla 8. Velocidades iniciales obtenidas de las derivadas de las ecuaciones del ajuste exponencial, en dos corridas de la reacción de descomposición de pentóxido de dinitrógeno y cálculo del orden de reacción.

| Corrida | Ecuación de velocidad instantánea | Velocidad inicial r Tiempo = 0 | $\frac{\ln (r_1 / r_2)}{\ln \left(C_1 / C_2\right)}$ | Orden de reacción del N ₂ O ₅ $\alpha = n$ |
|--|---|-------------------------------------|--|--|
| 1 | $y_1' = -0.0006 \cdot 0.8984 \cdot \text{EXP}(-0.0006 \cdot x)$ | $y_1' = -0.000539$ | $\frac{\ln \left(y_1' / y_2'\right)}{\ln (0.91 / 2.33)}$ | 1.012 |
| 2 | $y_2' = -0.0006 \cdot 2.3307 \cdot \text{EXP}(-0.0006 \cdot x)$ | $y_2' = -0.001398$ | | |
| Error con el valor esperado de orden de reacción $n = 1$ | | | | 1.2% |

*Ecuación de velocidad de Guldber y Waage = $kC^{\alpha}_{N_2O_5}$. Corrida 1 $C^{\circ}_{N_2O_5} = 0.91M$. Corrida 2 $C^{\circ}_{N_2O_5} = 2.33M$

El ajuste exponencial en los datos de concentración vs tiempo en la descomposición del N₂O₅ arroja buenos coeficientes de determinación R², en la corrida 1 de 0.9996 y en la corrida 2 de 1 lo que implica excelente concordancia de las variables con el modelo estadístico. Las ecuaciones del ajuste “y” son derivables y a través de las funciones derivadas “y’” se obtienen las velocidades en el tiempo cero en ambas corridas para aplicar el método de las velocidades iniciales en el cálculo del orden de reacción n obteniéndose un valor de 1.012, el esperado es de 1 por lo que el porcentaje de error se calcula en 1.2%

Método diferencial (órdenes de reacción a partir del logaritmo de la ecuación diferencial método de van't Hoff) de la ecuación de velocidad para determinar el orden global

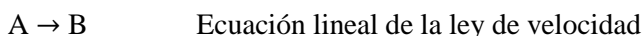
$$Ln r = ln k + n Ln C \text{ (media o instantánea)}$$

Los valores de velocidad en este método tabular y a partir de las velocidades medidas o bien a partir de la gráfica de concentración contra tiempo, determinando las pendientes y comparándolas con la ecuación de velocidad.

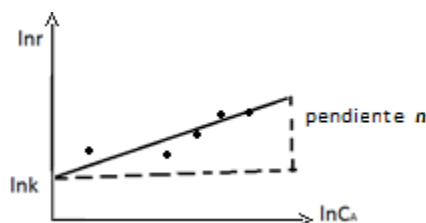
Las pendientes medias (secantes) o instantáneas(tangentes), son la velocidad media o velocidad instantánea. La principal dificultad del método es que no siempre se pueden obtener con precisión las pendientes y además es imposible obtener un valor preciso para k , con una gráfica de este tipo.

El método diferencial fue sugerido en 1884 por von Hoff, y es para determinar las velocidades y el orden de reacción directamente midiendo las tangentes o las secantes

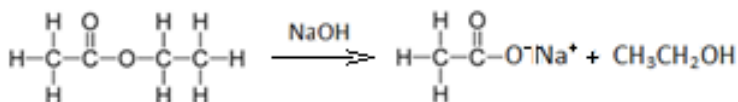
Introducir los valores a su forma diferencial

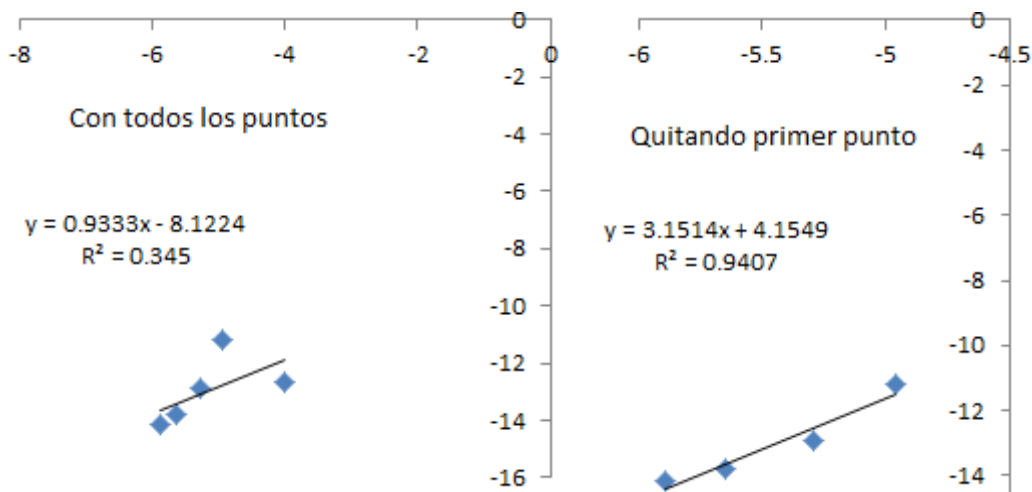


$$r = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \rightarrow \ln r = \ln k + n \ln C_A$$



Determinar el orden global n de la reacción saponificación de acetato de etilo A con sosa N, así como su constante de velocidad. La constante de velocidad para esta reacción reportada en la literatura a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $k = 0.108\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

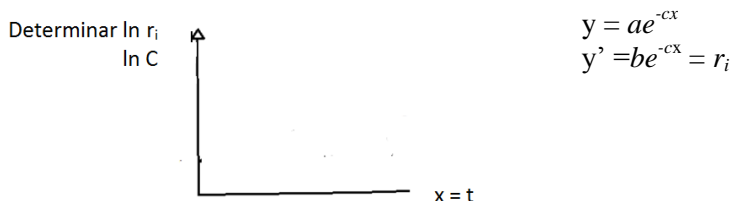
[illegible]



Análisis de datos cinéticos por el método diferencial de la ecuación r , para determinar n .

Problema: Calcular el orden de reacción n de la descomposición del pentóxido de dinitrógeno a través de:

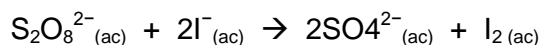
- Método tabular de la velocidad media y concentración media.
- A través de la regresión lineal (calculadora, Excel).
- Método tabular con r_0 y C , trazando la curva C vs t y manualmente calculando $r_{\text{inst.}}$
- Con los datos de la tabla trazar en Excel la gráfica C vs t y pedir una regresión exponencial $C = ae^{-cx}$



Graficar $\ln C$ vs $\ln r_i$ *Si el orden es de 2, son dos moléculas interactuando

La aplicación de los métodos estadísticos en la ingeniería química pretende mejorar la relación entre la variable dependiente y la independiente que en la cinética química experimental correspondería a la relación concentración y tiempo de reacción. Por lo que se propone aplicar métodos estadísticos que minimicen los errores y mejoren la concordancia de las variables (mejor coeficiente de correlación y regresión), dando órdenes de reacción y/o constante de velocidad que se aproximen más a los esperados en teoría. El uso de la regresión para minimizar el error experimental en las curvas concentración contra tiempo no ha sido aplicado por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial y/o integral. (Fernández, 2016⁴). Los resultados muestran órdenes de reacción más cercanos a los esperados. }

Ejemplo. En la siguiente Tabla 1 se muestran los datos experimentales de concentración y tiempo de la reacción entre el persulfato y el yoduro.



⁴ Fernández, L., Corral, E., Hernández, L., Pereyra, C., Soto, M. L., Estrada, D. (2015). Técnica de ajuste de las curvas de concentración en cinética química. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química*

Tabla 1. Datos experimentales de concentración y tiempo de
A) reacción entre el persulfato y el yoduro

| Tiempo s | [persulfato] M |
|-------------|-------------------|
| 0 | 0.0500 |
| 558 | 0.0406 |
| 994 | 0.0362 |
| 1444 | 0.0319 |
| 1939 | 0.0292 |
| 2194 | 0.0280 |
| 2513 | 0.0271 |
| 2941.2 | 0.0250 |

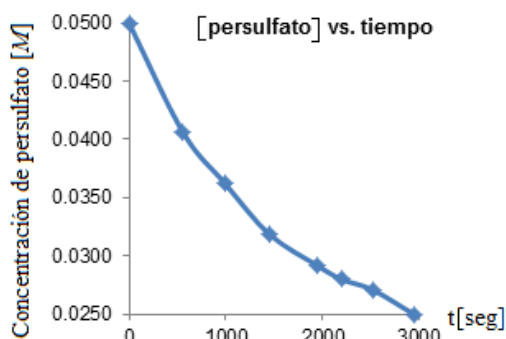


Figura 1. Curva concentración vs. tiempo de la reacción entre persulfato y el yoduro

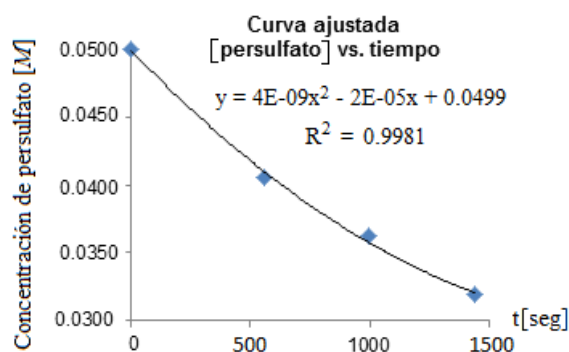


Figura 2. Curva concentración de persulfato vs. tiempo ajustada con regresión lineal de orden 2

La Tabla 2 presenta el cálculo del orden de reacción por el método diferencial.

Tabla 2. Determinación del orden de reacción por el método diferencial de la reacción entre $S_2O_8^{2-}$ y I^-

| Tiempo s | Concentración de persulfato M | Ln Concentración media \bar{C} del persulfato | Ln Velocidad media \bar{r} | Ecuación ajustada | Orden de reacción n |
|-------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|--|---------------------------|
| 0 | 0.0500 | -3.09 | -10.99 | $y = 2.0534x - 4.6887$ $R^2 = 0.8854$ | 2.0534 |
| 558 | 0.0406 | -3.26 | -11.50 | | |
| 994 | 0.0362 | -3.38 | -11.56 | | |

Constante de velocidad $k = \text{Exp}(-4.6887) = 0.0092$

La Tabla 3 presenta el cálculo del orden de reacción por el método diferencial con ajuste lineal de orden 2 en la curva concentración contra tiempo Figura 2

Tabla 3. Orden de reacción (método diferencial) entre $S_2O_8^{2-}$ y I^- con curva Conc. vs. t, ajustada

| Tiempo s | Concentración del persulfato M | Ln Concentración del persulfato | Ln Velocidad instantánea* | Ecuación ajustada | Orden de reacción n |
|-------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|
| 0 | 0.0500 | -3.00 | -10.82 | $y = 1.8871x - 5.1093$ $R^2 = 0.9574$ | 1.887 |
| 558 | 0.0406 | -3.20 | -11.07 | | |
| 994 | 0.0362 | -3.32 | -11.33 | | |
| 1444 | 0.0319 | -3.45 | -11.68 | | |

*Velocidad instantánea (y') = $2 \cdot 7E-09x - 2E-05$ $k = 0.006$

La aplicación del ajuste polinomial de orden 2 a los datos experimentales concentración de persulfato contra tiempo mejoró el coeficiente de regresión R^2 en el cálculo del orden de reacción de 0.8854 a 0.9574, sin embargo el orden de reacción se alejó del valor esperado de 2 (Mortimer y Taylor, 2002), en un 5.65%. El ajuste de la curva Concentración de persulfato contra el tiempo se realizó en los primeros puntos de la cinética para evitar el cambio de orden por la formación del trioduro a partir del I_2 y el I^- .

Ejemplo:



a) Método tabular

| C | t | Δt | ΔC | \bar{r} | $\Delta \bar{C}$ | $\ln r$ | $\ln \Delta \bar{C}$ | $e^{\ln k}$ |
|------|------|------------|------------|----------------------|------------------|---------|----------------------|---|
| 0.91 | 0 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | $e^{\frac{\ln rf - \ln ri}{\ln Cf - \ln Ci}}$ |
| 0.75 | 300 | 300 | 0.16 | 5.3×10^{-4} | 0.83 | 7.536 | 0.186 | |
| 0.64 | 600 | 300 | 0.11 | 3.6×10^{-4} | 0.695 | 7.919 | 0.363 | |
| 0.44 | 1200 | 600 | 0.2 | 3.3×10^{-4} | 0.54 | 8.007 | 0.616 | |
| 0.16 | 3000 | 1800 | 0.28 | 1.5×10^{-4} | 0.3 | 8.77 | 1.203 | |

$$\ln k = \frac{\ln rf - \ln ri}{\ln Cf - \ln Ci}$$

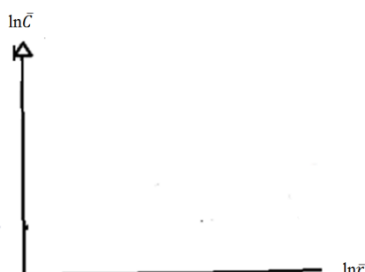
b)

$$n = 1.146$$

$$\ln r = -7.3658 + 1.15 \ln \bar{C} \rightarrow \text{regresión lineal}$$

y

x



$$\ln \bar{r} = \ln k + n \ln C$$

$$y = A + Bx$$

$$\ln \bar{r} = -7.3658 + 1.15 \ln \bar{C}$$

$$n = 1.15$$

En la Tabla 7 se muestran los datos experimentales de concentración y tiempo de la reacción de descomposición del pentóxido de dinitrógeno C)

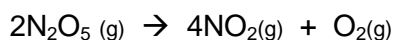


Tabla 7. Datos experimentales de concentración y tiempo de la descomposición de N_2O_5

| Tiempo [s] | Concentración de N_2O_5 [M] |
|------------|-------------------------------|
| 0 | 0.91 |
| 300 | 0.75 |
| 600 | 0.64 |
| 1200 | 0.44 |
| 3000 | 0.16 |

La Figura 5 muestra el diagrama de dispersión entre la variables tiempo y concentración de la reacción C)

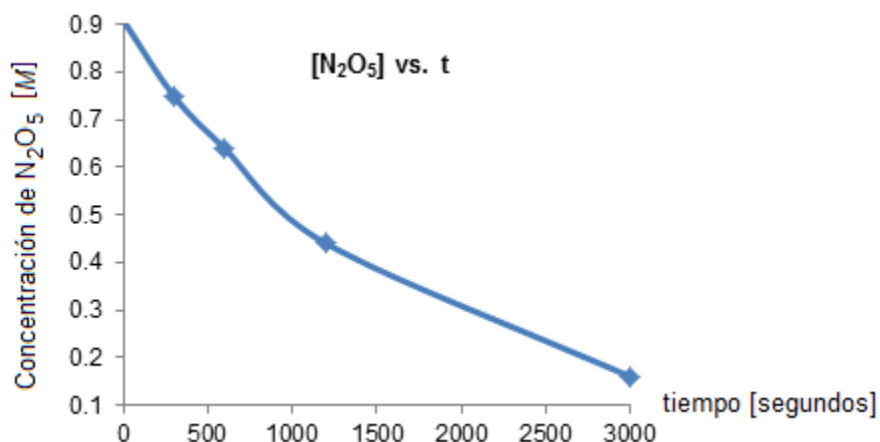


Figura 5. Curva composición contra tiempo de la descomposición del $N_2O_5(g)$

La Tabla 8 presenta el cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de C) la descomposición del N_2O_5 . La Tabla 9 muestra el cálculo de n por el método diferencial, con la curva concentración-tiempo del N_2O_5 ajustada empleando una regresión exponencial como se muestra en la Figura 6

Tabla 8. Cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de la reacción C) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_{2(g)}$

| Tiempo [s] | Ln Concentración media \bar{C} de N_2O_5 | Ln Velocidad media \bar{r} $\square [N_2O_5] / \square \text{tiempo}$ | Método diferencial Ecuación ajustada $\text{Ln } \bar{r} \text{ vs. } \text{Ln } \bar{C}$ | Orden de reacción n |
|------------|--|---|---|-----------------------------|
| 0 | | | $y = 1.147x - 7.3759$ $R^2 = 0.9717$ | 1.147 |
| 300 | -0.1863 | -7.5363 | | |
| 600 | -0.3638 | -7.9110 | | |
| 1200 | -0.6161 | -8.0063 | | |
| 3000 | -1.2039 | -8.7685 | | |

Tabla 9. Cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de la reacción C) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_{2(g)}$ ajustada por una regresión exponencial para el cálculo de la velocidad instantánea r_i

| Tiempo [s] | Concentración C de N_2O_5 | Ln Concentración de $N_2O_5^*$ | Ln Velocidad instantánea r_i^{**} | Método diferencial Ecuación ajustada $\text{Ln } r_i \text{ vs. } \text{Ln } CN_2O_5$ | Orden de reacción n |
|------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|
| 0 | 0.8984 | -0.10714 | -0.00054 | $y = 1.0383x - 7.4147$ $R^2 = 0.9996$ | 1.0383 |
| 300 | 0.7504 | -0.28714 | -0.00045 | | |
| 600 | 0.6268 | -0.46714 | -0.00038 | | |
| 1200 | 0.4373 | -0.82714 | -0.00026 | | |
| 3000 | 0.1485 | -1.90714 | -0.00009 | | |

* $C_{N_2O_5 \text{ ajustada}} = 0.8984e^{-0.0006x}$

** $Y' = r_i = 0.8984(-0.0006)e^{-0.0006x}$

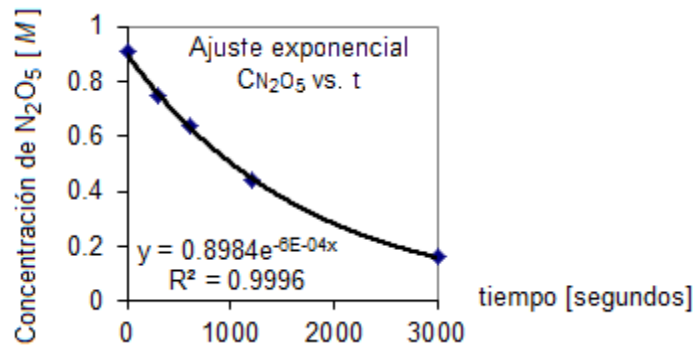


Figura 6. Curva concentración de N_2O_5 vs. tiempo, ajustada con una regresión exponencial.

El empleo de un ajuste exponencial a los datos experimentales concentración contra tiempo de la descomposición del N_2O_5 mejora: el orden de reacción esperado 1 de 1.147 a 1.0383 y el coeficiente de regresión de 0.9717 a 0.9996. Por lo que el método estadístico empleado es adecuado.

La Tabla 6 muestra los datos de concentración y tiempo de la reacción de descomposición de N_2O_5 C) y la Figura 3 la curva concentración de pentóxido de dinitrógeno versus tiempo ajustada exponencialmente.



Tabla 6. Datos de concentración y tiempo de la descomposición del N_2O_5 C)

| Tiempo [s] | Concentración de N_2O_5 [M] |
|------------|-------------------------------|
| 0 | 0.91 |
| 300 | 0.75 |
| 600 | 0.64 |
| 1200 | 0.44 |
| 3000 | 0.16 |

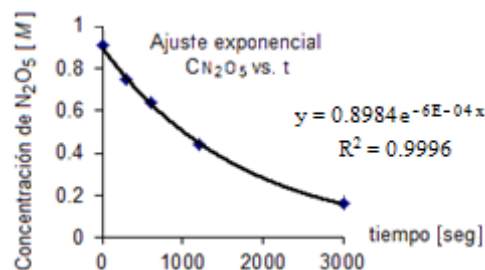


Figura 3. Curva C N_2O_5 vs. tiempo, ajustada exponencialmente

La Tabla 7 muestra el cálculo de n por el método diferencial tradicional y el calculado con las **concentraciones ajustadas** a través de una regresión exponencial de la curva Conc. vs t de C)

Tabla 7. Cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de la reacción C) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ sin y con ajuste en r_i

| Tiempo [s] | Ln Concentración media \bar{C} de N_2O_5 | Ln velocidad media \bar{r} $\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta \text{tiempo}}$ | Método diferencial Ecuación ajustada $\ln \bar{r}$ vs. $\ln \bar{C}$ | Orden de reacción n | Ln $C_{N_2O_5}$ * | Ln Velocidad instantánea r_i ** | Método diferencial Ecuación ajustada $\ln r_i$ vs. $\ln C_{N_2O_5}$ | Orden de reacción n |
|------------|--|---|--|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| 0 | | | $y = 1.147x - 7.3759$ $R^2 = 0.9717$ | 1.147 | -0.1071 | -0.00054 | $y = 1.0383x - 7.4147$ $R^2 = 0.9996$ | 1.0383 |
| 300 | -0.1863 | -7.5363 | | | -0.2871 | -0.00045 | | |
| 600 | -0.3638 | -7.9110 | | | -0.4671 | -0.00038 | | |
| 1200 | -0.6161 | -8.0063 | | | -0.8271 | -0.00026 | | |
| 3000 | -1.2039 | -8.7685 | | | -1.9071 | -0.00009 | | |

* $C_{N_2O_5}$ ajustada = $0.8984 e^{-0.0006x}$

** $Y' = r_i = 0.8984(-0.0006) e^{-0.0006x}$

Emplear un ajuste exponencial en los datos de *concentración vs. tiempo* en la descomposición del N_2O_5 mejora el orden de reacción esperado 1, de 1.14 a 1.03 y el coeficiente de regresión de 0.97 a 0.99. Por lo que el método estadístico empleado es adecuado.

El análisis de un modelo de regresión inicia con la estimación de los parámetros (ajuste del modelo a los datos), chequeo del ajuste a través de R o R^2 y porcentaje de error entre la variable calculada y la esperada.

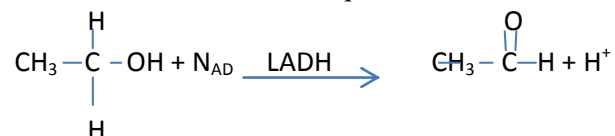
Determinación de las unidades de k de acuerdo al orden de reacción.

Orden cero

$$A \rightarrow B \quad r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 = k$$

$$k = r \text{ [M/s]} = \text{Ms}^{-1}$$

Ejemplo: Una reacción de orden cero es la conversión de alcohol deshidrogenasa (LADH). El agente oxidante es nicotinamido (alquion) – dinucleótido (NAD^+)



Orden uno

$$A \rightarrow B \quad r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^1 = kC_A \rightarrow r = kC_A$$

$$\frac{r}{C_A} = k = \left[\frac{\text{M/s}}{\text{M}}\right] = \text{s}^{-1} \quad 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

Orden dos

$$2A \rightarrow B \quad k = r/C_A^2 = (\text{M/s})/\text{M}^2 = \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad \text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$$

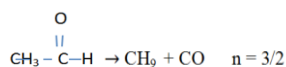
$$r = k[\text{C}_{\text{I}_2}][\text{C}_{\text{H}_2}]$$

Orden tres

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C \quad k = r/C_A C_B C_C = (\text{M/s})/\text{M}^3 = \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

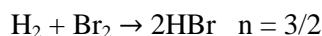
Orden fraccionario

Descomposición del acetaldehído



$$dC_{\text{H}_4}/dt = k[\text{C}_{\text{H}_3\text{CHO}}]$$

$$dC_{\text{O}_2}/dt = kC_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2} \rightarrow k = r/(kC_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}) = (\text{M/s})/(\text{M}^{3/2}) = \text{M}^{-1/2}\text{s}^{-1}$$



$$dC_{HBr}/dt = k(C_{H_2})^1(C_{Br})^{1/2}$$

Método integral para análisis de datos cinéticos.

Para encontrar la ecuación de velocidad integrada se debe integrar la ecuación de velocidad.

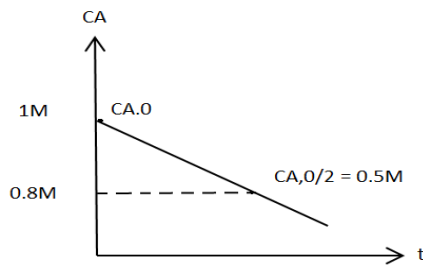
Ejemplo para el orden cero $A \rightarrow B$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$-\int dC_A = k \int dt \rightarrow \int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} C_A = -k \int_{t=0}^t dt$$

$$C_A = kt + C$$

$$C_A = C_{A,0} - kt \rightarrow \text{ecuación de velocidad integrada}$$

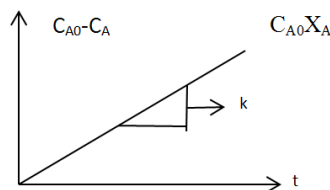


Si $E_a \uparrow \uparrow$ $k \downarrow$
 Si $E_a \downarrow \downarrow$ $k \uparrow$
 $C_{A,0} - C_A = kt$

En función de la conversión X_A

$$C_{A0}X_A = kt \text{ o sea que } C_{A0}X_A = C_{A0} - C_A = kt$$

La expresión anterior es la expresión de una recta con ordenada al origen. La constante cinética k se obtiene directamente de la pendiente de esta ecuación al graficar el tiempo (t) contra $(C_{A0}X_A)$ o $(C_{A0} - C_A)$



Primer orden

Para $n = 1$, la ecuación es

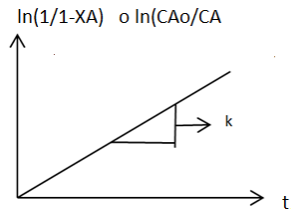
$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = kt \text{ como } C_A = C_{Ao}(1-X_A):$$

$$\ln \frac{1}{1-X_A} = kt \text{ es decir } \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = \ln \frac{1}{1-X_A} = kt$$

Esta ecuación lineal se ilustra en la figura



La pendiente de la recta proporciona directamente el valor de la constante k . La constante k se obtiene también con

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-X_A}$$

Segundo orden

Para $n = 2$

Separando variables

$$(-r_A) r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

$$-(dC_A/C_A^2) = k dt$$

Integrando

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} d(dC_A/C_A^2) = k \int_0^t dt \quad \left. \frac{1}{C_A} \right|_{C_{Ao}}^{C_A} = kt \quad \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} = kt$$

En función de la conversión

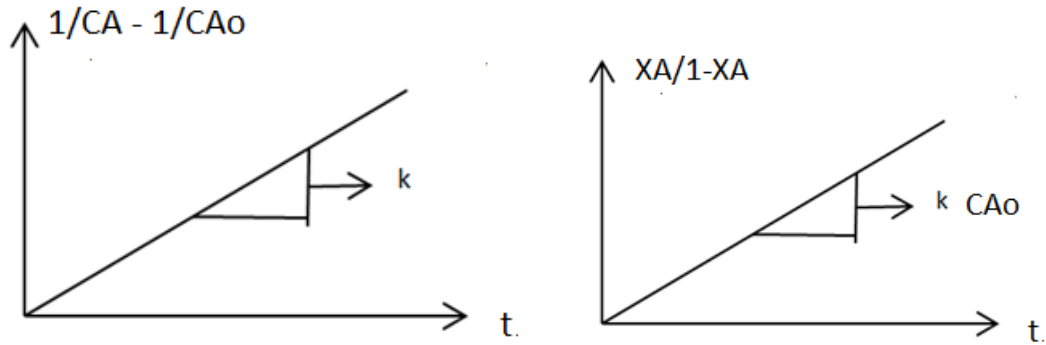
$$\frac{1}{C_{Ao}} \left(\frac{1}{1-X_A} - 1 \right) = kt$$

$$\frac{1}{1-X_A} = kC_{Ao}t$$

La constante cinética se evalúa con

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} \right) = \frac{X_A}{C_{Ao}(1-X_A)t}$$

La pendiente de la ecuación es k



Método de tiempo de vida media.

El tiempo de vida media es aquel en el que se consume la concentración lineal de un reactivo. Para aplicar este método se requiere de una serie de datos de tiempo de vida media a diferentes concentraciones iniciales de reactivo.

El procedimiento para obtención del orden de reacción y la constante cinética es similar al método integral, únicamente que al momento de hacer la integración en la ecuación de velocidad de reacción, los límites de la integración son desde el estado inicial ($t=0$ y C_{Ao}) hasta el tiempo de vida media ($t = t_{1/2}$ y $C_{Ao}/2$).

Partiendo de la ecuación de velocidad de reacción para reacciones irreversibles de un componente a densidad constante.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Para $n=0$ (orden 0)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \text{ separando variables e integrando desde } t = 0 \text{ y } C_A = C_{Ao} \text{ hasta } t = t_{1/2} \text{ y } C_A = C_{Ao}/2$$

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} dC_A = k \int_{t=0}^{t_{1/2}} dt = -C_A \Big|_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} = kt \Big|_0^{t_{1/2}}$$

$$-\frac{C_A}{2} + C_{Ao} = kt_{1/2} \quad \frac{C_{Ao}}{2} = kt_{1/2}$$

Primer orden $n=1$, $t=0$, $C_A=C_{Ao}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad t=t_{1/2}, C_A=C_{Ao}/2$$

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} dC_A \frac{1}{C_A} = k \int_0^{t_{1/2}} dt \rightarrow -\ln C_A \Big|_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} = kt_{1/2}$$

$$-\ln C_{Ao}/2 + \ln C_{Ao} = kt_{1/2}$$

$$-\ln\left(\frac{C_{Ao}}{2}\right) + \ln C_{Ao} = kt_{1/2} \quad \ln(2) = kt_{1/2}$$

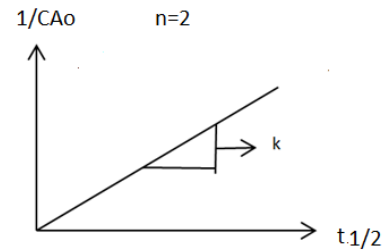
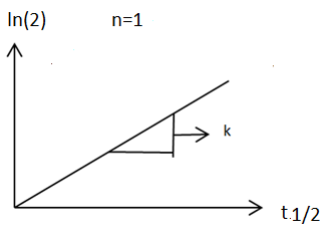
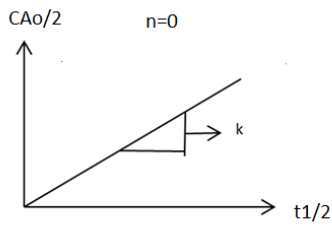
Segundo orden $n=2$, $t=0$, $C_A = C_{Ao}$

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \quad t=t_{1/2}, C_A = C_{Ao}/2$$

$$\frac{2}{C_{Ao}} - \frac{1}{C_{Ao}} = kt_{1/2}$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} dC_A \frac{1}{C_A^2} = -k \int_0^{t_{1/2}} dt \quad (1/C_{Ao}) = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{C_A} \Big|_{C_{Ao}}^{C_{Ao}/2} = -kt \Big|_0^{t_{1/2}} \quad 1/(C_{Ao}/2) - (1/C_{Ao}) = kt_{1/2}$$



| Orden | Ecuación de velocidad | Ecuación de velocidad ($t_{1/2}$) | Tiempo de vida media | Unidades |
|-------|---|--|-------------------------------|------------------|
| 0 | $-\frac{dC_A}{dt} = k$ | $C_A = C_{Ao} - kt$ | $t_{1/2} = \frac{C_{Ao}}{2k}$ | $k[M s^{-1}]$ |
| 1 | $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$ | $\ln C_A = \ln C_{Ao} - kt$ $\ln(C_{Ao}/C_A) = kt$ $C_{Ao} = C_{Ao} e^{-kt}$ | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ | $k[s^{-1}]$ |
| 2 | $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$ $A + B \rightarrow P$ $C_A = C_B$ $2A \rightarrow P$ | $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{Ao}} + kt$ | $t_{1/2} = \frac{1}{C_{Ao}k}$ | $k = [M s^{-1}]$ |



$$A = 55.55 \text{ mol/l}, B = 0.1 \text{ mol/l}, r = -k C_A C_B, \quad C_B \gg C_A$$

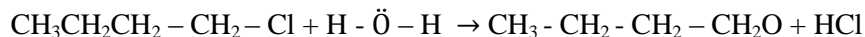
$$r = -\frac{dC_A}{dt} = (k C_B) C_A \quad k' \rightarrow \text{Constante de velocidad de primer orden}$$

↓
 k'

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A \rightarrow \ln C_A = \ln C_{Ao} - k' t$$

Ejemplo.

Cloruro de butilo más agua.



Determinar la constante de velocidad para formar n-butano acuosa. Determinar la constante de velocidad con una cinética de orden uno. Utilizando la regresión lineal de la ecuación integrada respectiva.

| $t \text{ (s)}$ | C_A |
|-----------------|--------|
| 0 | 0.1 |
| 50 | 0.09 |
| 100 | 0.082 |
| 150 | 0.0749 |
| 200 | 0.067 |
| 300 | 0.0551 |

$$k = 1.49 \times 10^{-1}$$

$$A = 0.0979$$

$$r = 0.9906$$

| $\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$ |
|-----------------------------|
| -2.3025 |
| -2.4079 |
| -2.5010 |
| -2.5982 |
| -2.7030 |
| -2.9004 |

$$k = 1.986 \times 10^{-3}$$

$$r = 0.999$$

Caso especial de segundo orden $C_A \neq C_B$ $n_A = n_B$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

$$-\frac{dC_A}{C_A C_B} = k dt \quad \text{El miembro de lado izquierdo puede integrarse por el método por partes}$$

En términos de conversión

$$C_A = C_{A0} - X$$

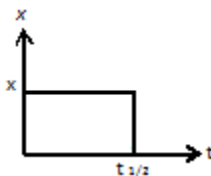
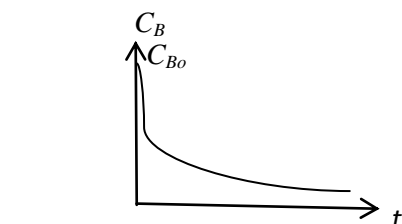
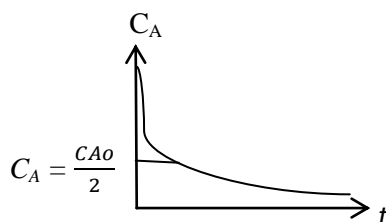
$$-\frac{d(CA0-X)}{(CA0-X)(CB0-X)} = k dt$$

$$-\frac{dx}{(CA0-X)(CB0-X)} = k dt$$

$$-\frac{1}{(CA0-X)(CB0-X)} = dx$$

$$-\frac{1}{(CA0-X)(CB0-X)} = \frac{A}{(CA0-X)} + \frac{B}{(CB0-X)}$$

$$-\frac{A(CB0-X) + B(CA0-X)}{(CA0-X)(CB0-X)}$$



$$(C_{B0} - X)A + (C_{A0} - X)B = 1 \quad \longrightarrow$$

$$A = \frac{1}{[CB0 - CA0]}$$

$$A C_{B0} - AX + B C_{A0} - BX = 1$$

$$\therefore B = -A$$

Factorizamos X

$$B = -\frac{1}{[CB0 - CA0]} = \frac{1}{[CA0 - CB0]}$$

$$(-A - B)X + C_{B0}A + C_{A0}B = 1$$

$$(-A - B) = 0 \rightarrow A = -B$$

$$C_{B0}A + C_{A0}B = 1$$

$$B = -A$$

$$C_{B0}A + C_{A0}A = 1A(C_{B0} + C_{A0})$$

$$\frac{1}{C_{B0}-C_{A0}} \ln(u) + \frac{1}{C_{A0}-C_{B0}} \ln(u) \neq kt$$

$$\text{at}=0; x=0 \quad \frac{\ln C_{A0}}{C_{B0}-C_{A0}} + \frac{\ln C_{B0}}{C_{A0}-C_{B0}} = 0 \rightarrow \frac{\ln C_{A0}}{C_{A0}-C_{B0}} - \frac{\ln C_{B0}}{C_{A0}-C_{B0}} = C \rightarrow \frac{\ln(\frac{C_{A0}}{C_{B0}})}{C_{A0}-C_{B0}} = C$$

$$\frac{\ln(C_{A0}-X)}{C_{A0}-C_{B0}} - \frac{\ln(C_{B0}-X)}{C_{A0}-C_{B0}} = kt + \ln\left(\frac{C_{A0}/C_{B0}}{C_{A0}-C_{B0}}\right)$$

$$\int dx \left[\frac{1}{(C_{B0}-C_{A0})(C_{A0}-X)} + \frac{1}{(C_{A0}-C_{B0})} \right] = kt$$

$$\int \left[\frac{dx}{(C_{B0}-C_{A0})(C_{A0}-X)} + \frac{dx}{(C_{A0}-C_{B0})} \right] = k \int dt$$

$$\frac{1}{C_{B0}-C_{A0}} \int \frac{dx}{C_{A0}-X} + \frac{1}{C_{A0}-C_{B0}} \int \frac{dx}{C_{B0}-X} = k \int dt$$

$$u = C_{A0}-X \quad \frac{du}{dx} = -1 \quad du = -dx$$

$$\frac{1}{C_{B0}-C_{A0}} \int \frac{du}{u} + \frac{1}{C_{A0}-C_{B0}} \int \frac{du}{u} = k t$$

Ejemplo de una reacción de segundo orden cuando las concentraciones no son iguales.

La saponificación del acetato de etilo con sosa, sigue una cinética de segundo orden a T=25°C

| C _A | C _B | t | x | ln(C _A /C _B) | ln(C _{A0} /C _{B0}) | C _A -C _B | $k = \frac{\ln(\frac{C_A}{C_B}) \cdot \ln(\frac{C_{A0}}{C_{B0}})}{t(C_{A0}-C_{B0})}$ |
|----------------|----------------|------|---------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|
| 0.00486 | 0.0098 | 0 | ----- | -0.7013 | | | 0 |
| 0.00398 | 0.00892 | 178 | 0.00088 | -0.8070 | | | 0.1202 |
| 0.0037 | 0.00864 | 273 | 0.00116 | -0.8460 | | | 0.1087 |
| 0.00298 | 0.00792 | 531 | 0.00188 | -0.9774 | -0.7013 | -0.00494 | 0.1052 |
| 0.0023 | 0.00724 | 866 | 0.00256 | -1.1467 | | | 0.1041 |
| 0.00151 | 0.00645 | 1510 | 0.00335 | -1.4519 | | | 0.1006 |
| 0.00109 | 0.00603 | 1918 | 0.00377 | -1.7105 | | | 0.1065 |
| 0.008 | 0.00574 | 2401 | 0.00406 | -1.9706 | | | 0.1070 |

$$(C_{A0}-C_{B0})t \quad \ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) \rightarrow \text{usando calculadora}$$

$$C_{\text{Acetato}} = C_{A0} = 0.00486 \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{Base}} = C_{B0} = 0.0098 \text{ mol/l}$$

$$\frac{1}{C_{A0}-C_{B0}} [\ln C_A - \ln C_B] = kt + \frac{\ln(\frac{C_{A0}}{C_{B0}})}{C_{A0}-C_{B0}}$$

$$\ln C_A - \ln C_B = kt + \frac{\ln(\frac{C_{A0}}{C_{B0}})}{C_{A0}-C_{B0}} (C_{A0} - C_{B0})$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = kt + \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{B0}}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = [C_{A0} - C_{B0}]tk + \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{B0}}\right)$$

$$y = mx + b$$

$$kt = \frac{\ln\left(\frac{CA}{CB}\right) - \ln\left(\frac{CA}{CBo}\right)}{CAo - CBo} \rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{CA}{CB}\right) - \ln\left(\frac{CA}{CBo}\right)}{CAo - CBo} \left(\frac{1}{t}\right)$$

Los datos cinéticos para la descomposición del agua oxigenada catalizada con oro

| t (s) | x = V |
|-------|--------|
| 0 | 0 |
| 135 | 0.005 |
| 279 | 0.0101 |
| 396 | 0.151 |
| 513 | 0.020 |
| 646 | 0.025 |
| 757 | 0.030 |
| 886 | 0.035 |
| 1014 | 0.040 |
| 1140 | 0.045 |
| 1263 | 0.50 |

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$T = 180^{\circ}\text{C} + 273.15$$

$$R = 0.082 \frac{\text{atm}}{\text{mol K}}$$

$$P = 0.77 \text{ atm}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 0.088 - 2x$$

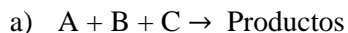
$$C_A = 30\% \text{ w} = \frac{30\text{g}}{100\text{mL}} = \frac{300\text{g M}}{1\text{L}} \rightarrow 34$$

$$C_A = 8.82 \text{ M}$$

$$8.82 - 1000 \text{ mL}$$

$$0.0882 \uparrow - 10 \text{ mL}$$

Ecuación de velocidad de orden tres.

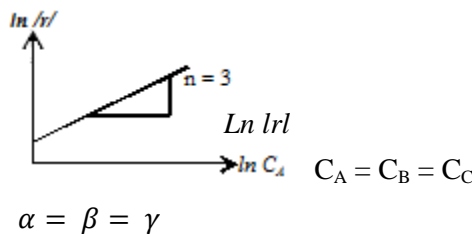


$$-\frac{dCA}{dt} = C_A^{\alpha} C_B^{\beta} C_C^{\gamma}$$

$$-\frac{dCA}{dt} = k C_A^3$$

$$r = k C_A^3$$

$$\ln r = \ln k + 3 \ln C_A$$



$$\alpha = \beta = \gamma$$



$$-\frac{dCA}{dt} = k C_A C_B C_C$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 1$$

En términos de la conversión

$$-\frac{dCA}{dt} = k(C_{A0} - x)(C_{B0} - x)(C_{C0} - x)$$

Ejemplos

El decaimiento isotópico radiactivo, sigue una cinética de primer orden el $t_{1/2}$ para el decaimiento del carbono 14 es de 5720 años. ¿Cuál sería la constante de velocidad?

$$k = \frac{\ln(2)}{5720} = 1.2118 \times 10^{-4}$$

La actividad de C^{14} para un material viviente permanece constante en 12.5 (cuentas por cada gramo); los niveles de C^{14} descienden así 5720 años después de muerto el organismo el nivel de C^{14} permanente es de 6.25 cuentas por minuto por cada minuto.

$$\ln C_{C^{14}} = -kt + \ln C_{14}^{\circ}$$

$$e^{[(1.21 \times 10^{-4})(5720)(\ln 12.5)]} = 1.83 \quad e^{1.83} = 6.23 \quad \ln A_{ct} = kt + \ln A_{ct,0}$$

$$A_{ct} = (e^{-kt})A_{ct,0} \quad t = \frac{\ln \left(\frac{17.04}{12.5} \right)}{-1.21 \times 10^{-4}} = 474479 \text{ años.}$$

El tiempo de vida media del radio 226 es de 1600 años. ¿Cuántas desintegraciones por minuto en un gramo de radio?

El Curie es una unidad radiactiva (desde el punto de vista biológico) cuyo símbolo es Ci. Es una unidad de radiactividad, representa la cantidad de material en el que se desintegran 3.7×10^{10} m/s (átomos por segundo) nucleares/segundo, que es la actividad de 1 gr 226 isotopo del radio.

El curio representara una gran cantidad radiactiva, desde el punto de vista biológico por lo que se usaron cantidades más pequeñas. Ha sido remplazada por una cantidad derivada del SI, Becquerel (Bq)

$$1 \text{ Bq} = 2.703 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{31536000s} = 2.19 \times 10^{-8}$$

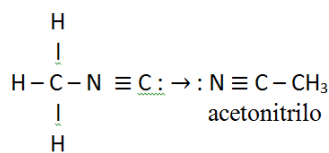
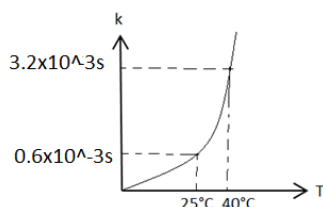
Numero de átomos o núcleos presentes en 1 gr de Radio, su masa molar es 226 g/mol N_0 Avogadro

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ nucleos/mol}}{226 \text{ g/mol}} = 2.66 \times 10^{21} \text{ núcleos}$$

$$\frac{\text{desintegraciones}}{\text{seg}} = kt_{1/2} \quad \frac{dCA}{dt} = C_{Ra}^*$$

Constante de velocidad y temperatura.

La velocidad de casi todas las reacciones aumenta con la temperatura, esto se debe a un aumento de la constante de velocidad con la temperatura.



Metilisonitrilo

A mayor k > mayor r → E_a disminuye
 E_a energía de activación

El químico sueco Svante Arrhenius y el holandés Jacobus Van't Hoff, observaron que con la temperatura aumentaba la velocidad. Arrhenius sugirió en 1888 la siguiente relación exponencial entre k y $T(K)$.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

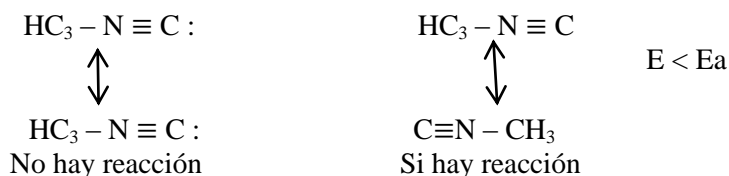
R constante molar estado gaseoso 8.314 J/mol K .

A constante de Arrhenius factor de frecuencia de colisiones. Factor pre exponencial.

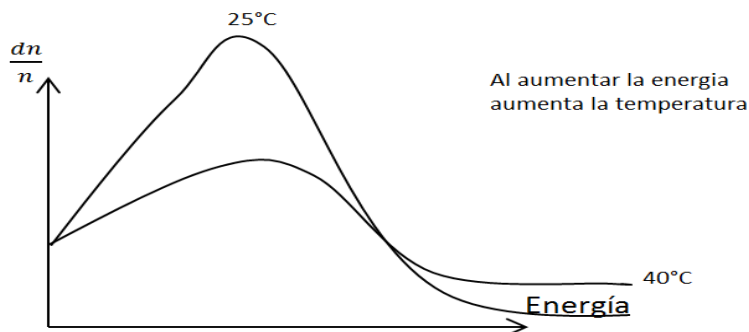
E_a energía de activación.

$R = 1987 \text{ cal/mol K}$

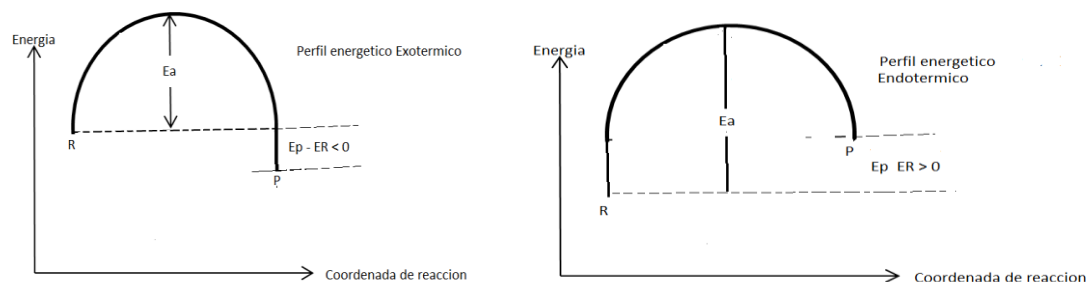
Los reactivos deben chocar con la orientación adecuada y con la energía suficiente para romper enlaces de los reactivos y formar los enlaces de los productos.

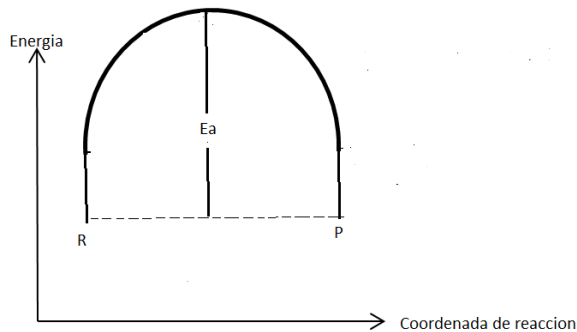


Las moléculas deben chocar de manera orientada y para así romper el enlace.

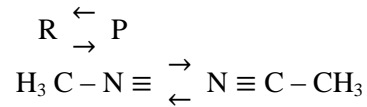


La barrera energética (E_a) puede pensarse como la pendiente de una loma o una montaña que frenen al subir las moléculas de los reactivos para dar los productos y caer.



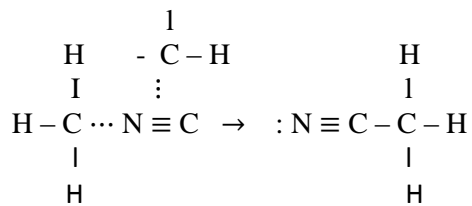


50%



$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



Isonitrilo

Acetonitrilo

Una reacción tiene una constante de velocidad de 1×10^5 decímetros³/s a 25°C y $B = 1.64 \times 10^4$ decímetros³/s a 40°C.

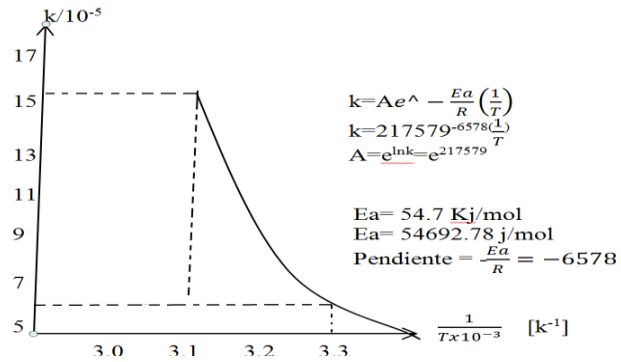
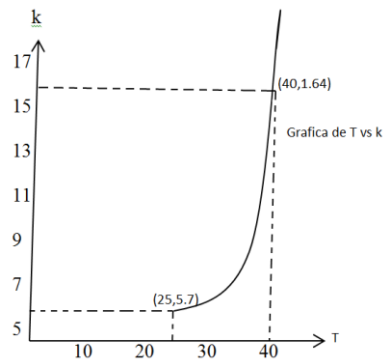
- Orden de la reacción.
- Datos y cálculos en forma tabular.
- Grafica de T vs k .
- Grafica de k vs $1/T$.
- Calcular la energía de activación en forma tabular.
- Con el método algebraico ajustar los datos $1/TK$ vs $\ln k$
- Dar el valor de la energía de activación.

a) Orden 2, $k = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

b)

| $T(^{\circ}\text{C})$ | k | $T(K)$ | $1/T$ | $\ln k$ |
|-----------------------|-----------------------|--------|-------------------------|---------|
| 25 | 5.7×10^{-5} | 298.15 | 3.354×10^{-3} | -9.7725 |
| 40 | 1.64×10^{-4} | 313.15 | 3.1933×10^{-3} | -8.7156 |

c) y d)



e) Pendiente de la ecuación.

$$\ln k_1 - \ln k_2 / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{-E_a}{R} \quad [-9.7725 - (-8.7156)] / (3.34 \times 10^{-3} - 3.1934 \times 10^{-3}) = -6578$$

$$-6578 = \frac{-E_a}{R}$$

$$E_a = 6578 (8.3145 \text{ J/mol K}) = 54,692.781$$

$$E_a = 54.7 \text{ kJ/mol}$$

f) Método algebraico (calculadora) $y = A + Bx$

| x | y |
|-------------------------|---------|
| $1/T$ | $\ln k$ |
| 3.354×10^{-3} | -9.7725 |
| 3.1934×10^{-3} | -8.7156 |

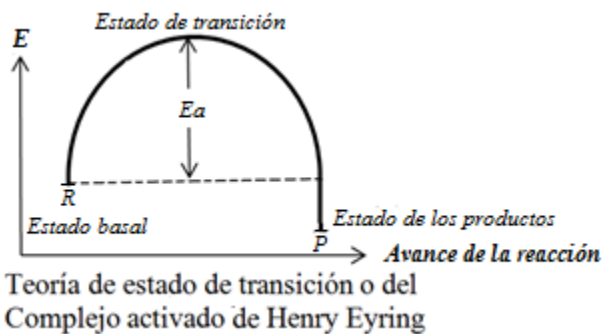
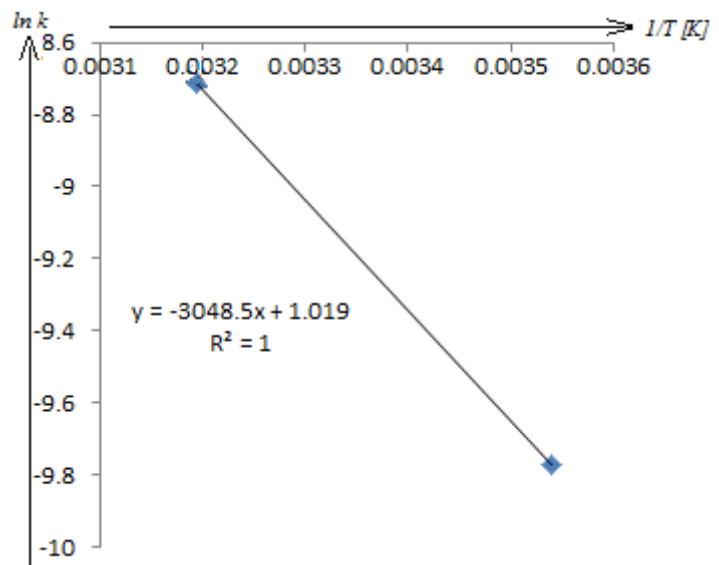
$$y = 1228 - 3048.5x \quad E_a/R = 3048.5 \quad E_a = 6057.3695$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad A = e^{12.13} = 219695.99$$

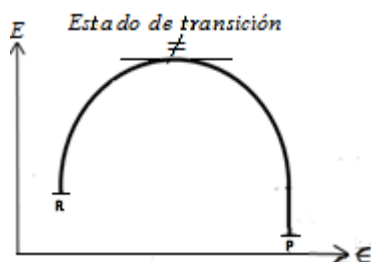
g) Hoja de cálculo Excel.

| $1/T$ | $\ln k$ |
|-------------------------|---------|
| 3.354×10^{-3} | -9.7725 |
| 3.1933×10^{-3} | -8.7156 |



$\epsilon =$ avance de la reacción

Teoría de estado de transición del complejo activado X^\ddagger

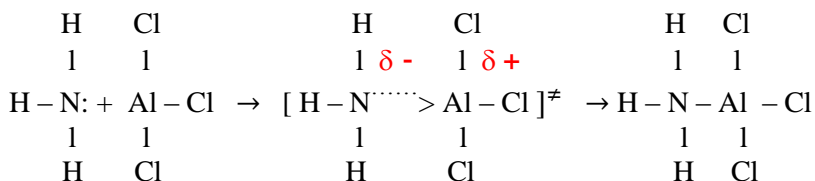
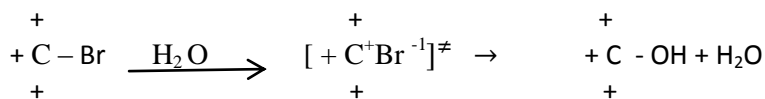
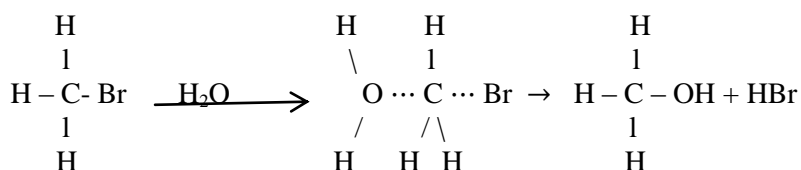


R Es un estado de energía verdadero ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$). Estado base de los reactivos.

P Es un estado de energía verdadero Estado energético de los productos.

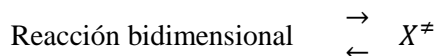
X^\ddagger Estado de transición del complejo Activado.

En el estado de transición, se empiezan a romper los enlaces de los reactivos y formar simultáneamente los productos. El complejo activado (X^\ddagger) es transitorio, tiene un tiempo de vida corto que no puede observarse su existencia. Las teorías solo proponen e imaginan su estructura.



Eyring relaciono “ k ” con T proponiendo la siguiente ecuación.

$$\text{Eyring} \rightarrow k = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Arrhenius}$$



$$\text{Constante de equilibrio del estado de transición} \rightarrow k^\ddagger = \frac{C^\ddagger x}{C_R}$$

Para llegar a la ecuación Eyring y parámetros termodinámicos ($k^\ddagger, \Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$).

Establecer las ecuaciones de velocidad directa e inversa.

$$r_R = -k_1 C_R \dots \dots \dots (1)$$

$$r_{X^\ddagger} = -k_{-1} k^\ddagger \lambda \dots \dots (2)$$

La velocidad del reactivo es la misma que el producto.



$$r_R = rX^\ddagger$$

$$-k_1 C_R = k_{-1} C^\ddagger x \quad \rightarrow \quad k_1 = \frac{k_{-1} C^\ddagger x}{C_R}$$

$$\text{Sustituir } = \frac{C^\ddagger x}{C_R} \text{ por } K^\ddagger$$

$$k_1 = k_{-1} K^\ddagger \text{ por termodinámica}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Energía de Gibbs}) \text{ se relaciona con la } K$$

La constante de equilibrio se relaciona *con* ΔG^\ddagger

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad k^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Se supone que:

$$k_{-1} = -k_B T/h \quad k_B \text{ constante de Boltzmann} \quad k_B = 3.81 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{partículas}}$$

$$h \text{ constante de Plank} \quad N^\circ = 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} \quad \text{"Constante de Avogadro"}$$

Significado de $k_{-1} = \frac{k_B}{h}$ Es la frecuencia de vibración de un enlace relativamente débil

$$E = h\nu \rightarrow \text{frecuencia}$$

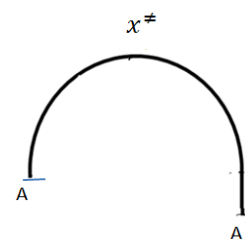
Sustituir en la ecuación

$$k = \frac{k_B}{h} T e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad k^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$E_a = u^\ddagger + RT \quad u^\ddagger = \text{Energía interna de activación}$$

$$u^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta \nu RT$$

$$RT \Delta \nu = P \Delta V$$



$$n = 1$$

$$nV = n x^\ddagger - n$$

$$\text{Ecuación de Arrhenius} \quad \ln k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad A \text{ constante de Arrhenius}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} - T \frac{\Delta S^\ddagger}{RT}\right)}$$

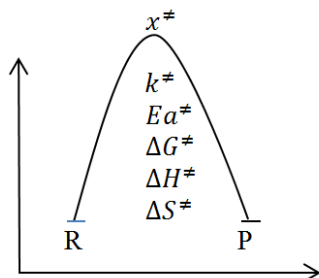
$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}$$

$$\text{Y en estado líquido} \quad \Delta u = \Delta H \quad E_a = \Delta H + RT$$

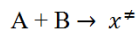
$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{-\left(\frac{E_a - RT}{RT}\right)}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{-\left(\frac{E_a}{RT} - 1\right)}$$

ΔS^\ddagger : Entropía en el estado de activación.



Ecuación de Eyring para reacción bimolecular



$$nx^\ddagger = 1 \quad n_A + n_B = 2$$

$$\Delta \nu = 1 - 2 = -1$$

$$k = 2e \frac{kBT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{Ea}{RT}}$$

Teorema lineal de la ecuación de Eyring

$$\ln k = \ln \frac{kBT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$Ea = \Delta G^\ddagger + RT$$

$$k^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$A = \frac{ekBT}{h} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}}$$

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \rightarrow \text{Ecuación de Arrhenius}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

Forma lineal

$$\ln A = \ln e + \ln \frac{kBT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\Delta S^\ddagger = (\ln A - \ln \frac{kBT}{h})R$$

Ejemplo: Una reacción de segundo orden en solución tiene una constante de **velocidad de $5.7 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$** a una **T de 25°C** **k_2 es de $1.64 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$** a una **T de 40°C** .

$$\frac{\ln k_1}{\ln k_2} = - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad A = 2.17 \times 10^5 \text{ Ms}^{-1}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

$$\Delta H^\ddagger = Ea - RT \quad \Delta H^\ddagger = 54.7 - 8.1314 \frac{j}{\text{mol}} \frac{1kj}{1000j}$$

$$\Delta H^\ddagger = 52.22 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\ln k = \frac{\ln k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = -(\ln 5.7 \times 10^{-5} - 29.45 s^{-1})(8.314)$$

$$\Delta G^\ddagger = -\left(\ln k_1 - \ln \frac{k_B T}{h}\right) RT$$

$$\Delta G^\ddagger = [9.77 + 29.455](8.3145)(298.15)$$

$$\frac{k_B T}{h} = \frac{1.38 \times 10^{-23} J K^{-1} (298.15)}{6.622 \times 10^{-34} J s}$$

$$\Delta G^\ddagger = 97.250 \frac{kJ}{mol} = 97250 \frac{J}{mol}$$

$$\frac{k_B T}{h} = 6.215 \times 10^{12} s^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$\ln \ln \frac{k_B T}{h} = 29.4 s^{-1}$$

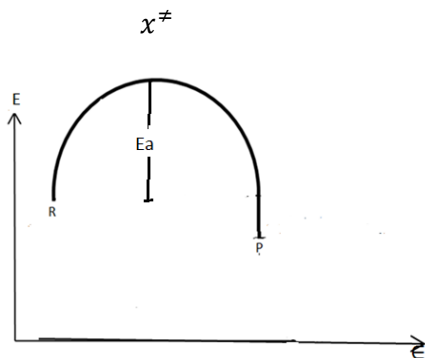
$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T} = \frac{52.2 \frac{kJ}{mol} - 97.7 \frac{kJ}{mol}}{298 K}$$

$$\Delta S^\ddagger = 6.151 \frac{kJ}{mol K}$$

$$k^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Molecularidad, orden de reacción, mecanismo de reacción, estequiometría.



$\Delta \nu$ = cambio de molecularidad = orden

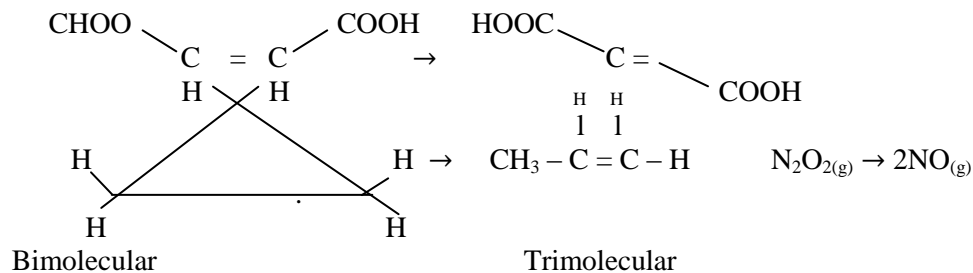
$$\Delta \nu = n^\ddagger - n_A = 0$$

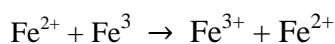
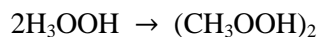
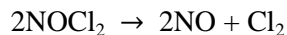
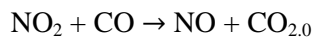
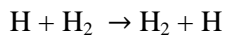
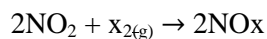
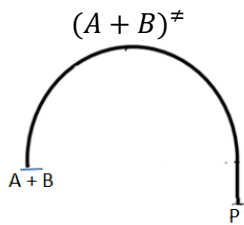
$$r = k C_A$$

Reacción unimolecular (uno).

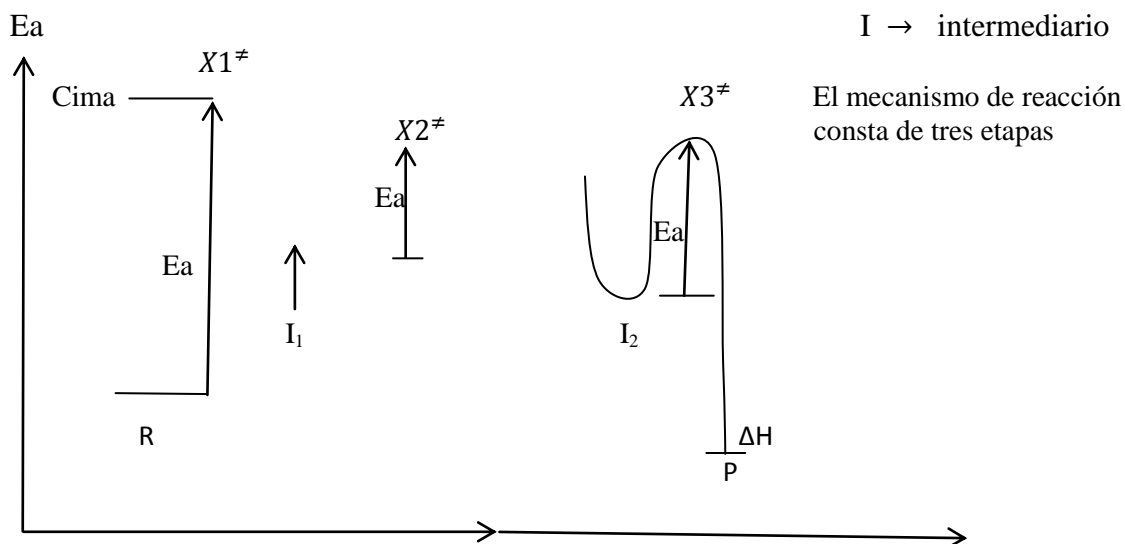
-

Ejemplo semirreacción. $CH_3 - N \equiv C :$



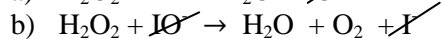
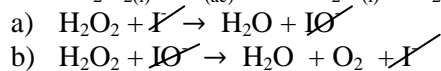
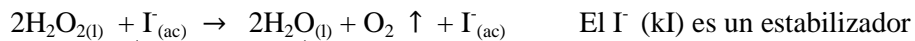


Reacción no elemental (tres etapas)



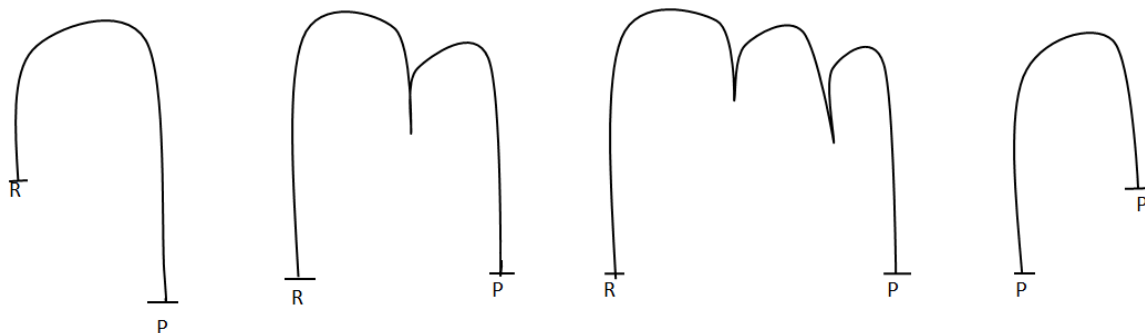
- a) $\text{R} \rightarrow \text{X}_1^\ddagger$ Es el paso más lento, tiene molecularidad uno.
- b) $\text{X}_1^\ddagger \rightarrow \text{I}_2$ Tiene molecularidad uno
- c) $\text{I}_2 \rightarrow \text{P}$ Tiene molecularidad uno
- d) $\text{R} \rightarrow \text{P}$ Es la reacción global. La estequiometría de la reacción global es uno a uno.

Ejemplo:

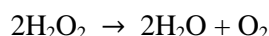


Reacción global





Un paso elemental se lleva a cabo en una sola etapa o proceso. El orden en este paso elemental, está indicado por los coeficientes de la ecuación balanceada por lo correspondiente al paso.



En un proceso unimolecular interviene una sola molécula de reactivo para formar el complejo activado.

Un paso bimolecular implica la reacción de dos moléculas para formar el complejo activado.

Mecanismo de reacción: serie de pasos elementales que describe, como se lleva a cabo una reacción global y además explica la ecuación de velocidad determinada experimentalmente.

Molecularidad. Es un concepto teórico que indica el número de partículas individuales que participan en un paso elemental del mecanismo de reacción.

El orden de la reacción es experimental.

En los procesos o pasos elementales del mecanismo de reacción pueden coincidir el orden de reacción y la molecularidad e inclusive los coeficientes estequiométricos.

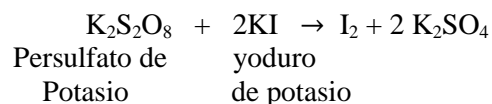
No puede haber reacciones elementales con molecularidad superior o tres (se les llama trimoleculares).

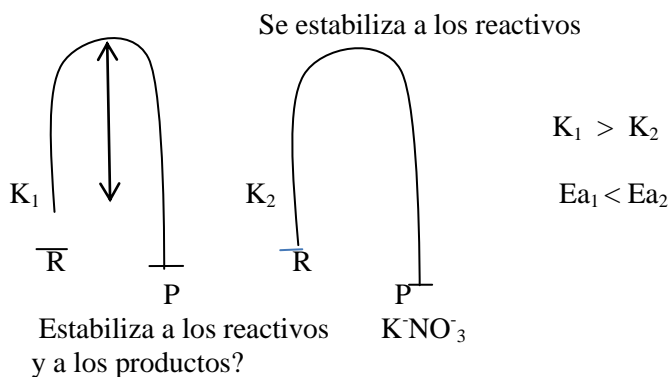
El conocimiento del orden de reacción constituye solo un paso para comprender como es que la reacción se lleva a cabo, es poco frecuente que una reacción siga en camino según la forma de la ecuación balanceada. Por lo común la reacción global es la suma de varias etapas o pasos cuya secuencia se denomina mecanismo de reacción.

El conocimiento del mecanismo permite saber (en teoría) como se aproximan entre si las moléculas durante una colisión, como se rompe y forman los enlaces, como se transfieren las cargas y lo que sucede cuando se aproximan las moléculas de los reactivos.

Cada etapa elemental (consta de un estado base, transición cima), valle.

El mecanismo propuesto para una reacción determinada debe explicar la estequiometría global, la ley de la rapidez o velocidad (orden de reacción), así como estos detalles que se conozcan. Cada etapa elemental (estado base, transición, cima o un valle) describe lo que sucede “realmente” a nivel molecular. El análisis anterior muestra que la comprensión de una reacción depende del conocimiento de su molecularidad (etapas de reacción) y no de su orden. A diferencia del orden de reacción la molecularidad no puede ser cero ni un número fraccionario.





Cada etapa elemental describe lo que sucede “realmente” a nivel molecular.

El análisis anterior muestra que la comprensión de una reacción depende del conocimiento de su molecularidad o etapas de reacción y no de su orden.

A diferencia del orden de reacción, la molecularidad no puede ser cero, ni un número fraccionario.

Reacciones de Pseudo-orden

Una cinética de orden dos o más, puede simplificarse si la concentración de la mayoría de los reactivos menos uno se pone en exceso. De tal manera que prácticamente sus concentraciones permanezcan constantes y se puedan involucrar en las constantes de velocidad específica (K) produciéndose una nueva constante llamada Kseudo que es también la Kobs cuando se realiza la cinética experimentalmente.



$$r = -k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma$$

$$r = -k [A][B][C]$$

Si α en la primera cinética es 1 la reacción es de pseudo primer orden.

$$\ln|r| = \ln k + n \ln C_A \quad C_A^\alpha, C_B^\beta > C_C^\gamma$$

$$r = -[k C_B^\beta C_C^\gamma] C_A^\alpha \quad \text{segunda cinética } C_A C_B \gg C_C$$

kobs = k pseudo $r = k'' C_C^\gamma$

$$k'' = [-k C_B^\beta C_C^\gamma] = k_{ds} k_{spdo} \quad \text{tercera cinética } C_B C_C \gg C_A$$

$r = k'' C_B^\beta$

kobs : constante de velocidad observada

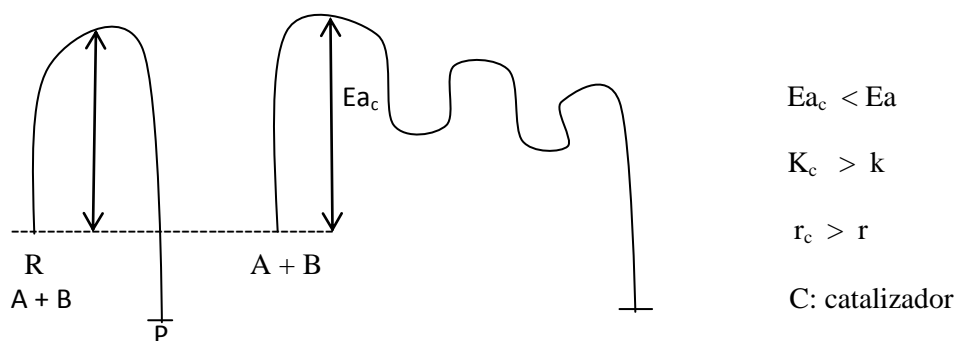
kspdo : constante de velocidad spdo

$$r = -k_s C_C^\gamma \text{ para la primera corrida}$$

Pero es si α es dos en la primera cinética de segundo orden.

$r = -k_{\text{pseudo}} C_A^\alpha$ y todo lo demás es de segundo orden o pseudo bimolecular.

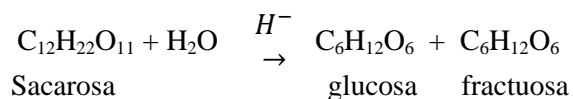
Si utilizamos una sustancia que acelera la reacción química y (modificando el mecanismo de reacción) se recupera al final de la cinética está actuando como un catalizador modificando el mecanismo de reacción.



Perfil energético de
Una reacción no catalizada.

perfil energético de una reacción
Catalizada.

Pseudo-orden:
En la hidrolisis de la sacarosa



Ecuación de velocidad catalizada en medio ácido es:

$$r = -k C_5^{\alpha} C_{H_2O}^{\beta} C_{H^+}^{\gamma}$$

C_{H^+} concentración del catalizador $[H_3O^+]$

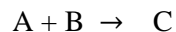
Orden global = $\alpha + \beta + \gamma = 8$

La reacción anterior puede hacerse de pseudo primer orden al introducir la concentración del agua y la concentración del catalizador como constantes dentro de la k específica.

$r = -k'' C_{\text{sacarosa}}$ Ecuación de velocidad de pseudo primer orden.

$k'' = k \text{ observada (experimentalmente)} = k \text{ pseudo}$

Repaso de reacciones pseudo orden



$$r = -k C_A^\alpha C_B^\beta \quad \alpha = 1, \beta = 1$$

$n = 2 \rightarrow$ podemos bajarla de orden
condición

$$r = -(k C_B) C_A \quad C_{B,0} \gg C_{A,0}$$

$$k_s \text{ ó } k_{obs} \quad r = -k_{obs} C_A \quad k \text{ pseudo u observada} = (k C_B), k = k \text{ específica}; k'' = k \text{ pseudo u observada}$$

$A + B + C \rightarrow$ productos

$$r = -k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma \quad r = -(k C_B^\beta C_C^\gamma) C_A^\alpha = -k'' C_A^\alpha$$

$$k'' = k_s = k_{obs}$$

$2A + B \rightarrow$ producto $C_B \gg C_A$

$$r = -k r = -k C_A^\alpha C_B^\beta \quad \alpha = 2$$

$$r = -(k C_B^\beta) C_A^2 \rightarrow \text{Reacción de pseudo segundo orden}$$

Ejemplo: En la Figura 6 se observan graficados en puntos azules los datos de absorbancia A y tiempo t de la reacción de hidrólisis del anhídrido acético, reacción de pseudoprimer orden, alcanzando el equilibrio demasiado rápido. En puntos rosas la cinética con una gota de anhídrido, un cristal de yodo y otro de yodato, la reacción se hace lo suficientemente lenta para aplicar el método integral de primer orden con la **absorbancia** del triyoduro formado I_3^- (I_2KI) como **observable**.

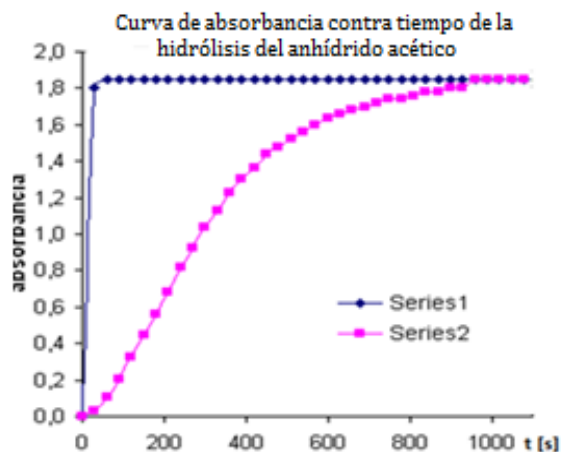
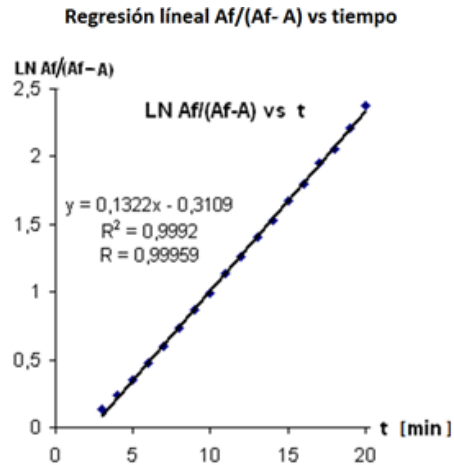
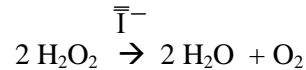
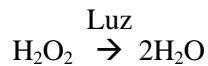


Figura 6. Absorbancia A del I_3^- formado en la hidrólisis del anhídrido acético. Reacción de pseudoprimer orden



Conclusiones

Ejemplo supongamos que la catalizamos con yoduro



$$r = \frac{d}{dt} C_{\text{H}_2\text{O}_2} = -k C_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Investigar el mecanismo de descomposición de H_2O_2

$$r_{\text{total}} = -k C_{\text{H}_2\text{O}_2} - k_{\text{cat}} C_{\text{cat}} C_{\text{I}^-}$$

$$r \ll r_{\text{cat}}$$

velocidad baja o lenta (k años)

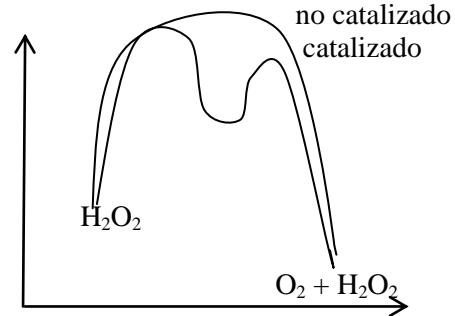
$$r_{\text{cat}} = -k_{\text{cat}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{I}^-}$$

k_{cat} : constante de velocidad catalizada

$$E_{\text{a,cat}} < E_{\text{a}}$$

$$k_{\text{cat}} > K$$

$$r_{\text{cat}} > r$$



$$r_{\text{total}} = -k_{\text{cat}} + C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{I}^-}$$

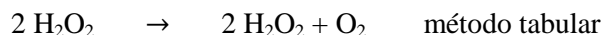
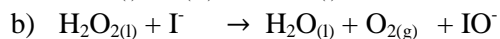
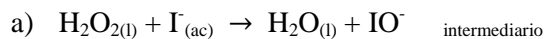
C_{I^-} = concentración del catalizador

$$r = -(k_{\text{cat}} C_{\text{I}^-}) C_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

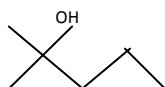
$$r = -k_{\text{obs}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \leftarrow \text{pseudo primer orden en } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{pseudo}}$$

Mecanismos de reacción de la descomposición catalítica con fase homogénea del H_2O_2 con hipoyodito (IO^-)

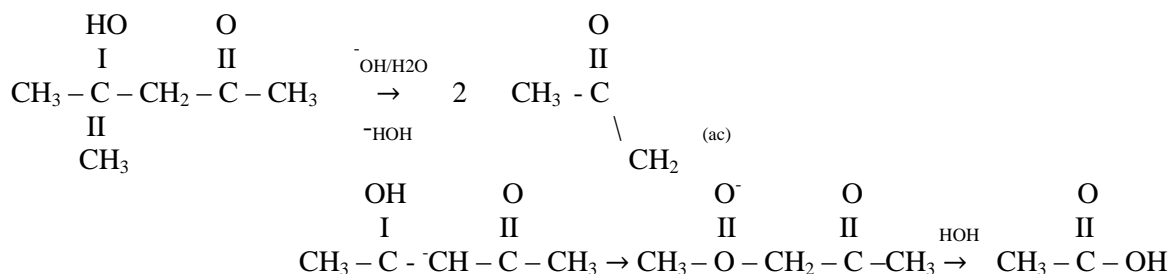


Catálisis homogénea básica



B hidroxicitona

la descomposición de la dicetona alcohol en dos moléculas de acetona en solución acuosa es catalizada con NaOH para acelerar su descomposición encontrar la constante de velocidad específica conteniendo acetona alcohol de la concentración de agua $k' = k C_{\text{H}_2\text{O}}^\beta = ?$



Los k_{obs} fue determinada a varias concentraciones del catalizador (en diferentes corridas y se encuentran tabulado en la tabla 1)

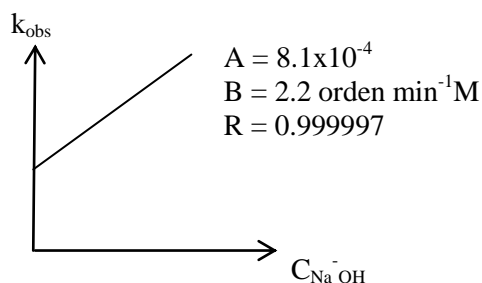
| $K' C_{\text{OH}}^x$ | |
|------------------------------|---|
| $C_{\text{NOOH}} [\text{M}]$ | $K_{\text{obs}} = k_s [\text{min}^{-1} \text{M}^2]$ |
| 0.0205 | 0.0455 |
| 0.0292 | 0.0651 |
| 0.0518 | 0.1160 |
| 0.0710 | 0.1576 |
| 0.1045 | 0.2309 |

$$r = k C_{\text{dac}} C_{\text{H}_2\text{O}} a C_{\text{NOOH}}$$

$$r = (-k C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{NaOH}}) C_{\text{daa}} \quad k' = k C_{\text{H}_2\text{O}}$$

pendiente
 $k' = k_{\text{obs}} / C_{\text{OH}} = k [\text{H}_2\text{O}] \quad k' = k_{\text{psuedo}}$

2.22
2.23
2.24
2.21



OBSERVABLES

El concepto de observable en la cinética química es un tema poco abordado en los cursos y textos del tema. Este artículo muestra ejemplos en donde la velocidad de reacción se monitorea a través de métodos indirectos de medir la concentración en el tiempo. Consiste en medir el valor de una propiedad física llamada observable que es proporcional a la concentración de alguno de los reactantes o productos. Esta propiedad puede ser tratada con métodos estadísticos no aplicados en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional, en donde los datos

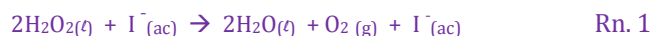
se aplican directamente **al método cinético requerido**. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos (Fernández et al., 2016⁵)

Introducción

La cinética química estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción (Laidler y Meiser, 1997; Chang, 2002; Brown et al., 1998; Ball, 2004). La velocidad r es la variación de una propiedad del sistema de reacción que cambia con el tiempo $r = \Delta x / \Delta t$, donde x es la propiedad del sistema (concentración, cantidad de moles, presión, conductividad, absorbancia, etc.).

El método químico directo de medir la concentración consiste en realizar titulaciones en reacciones lentas. Los métodos físicos son generalmente más exactos y menos laboriosos que los químicos. En ellos se suele medir una propiedad física del sistema reactivo en función del tiempo que es directamente proporcional a la concentración llamada observable (Harris, 1973) y designada en términos generales como λ . Esto permite seguir la reacción continuamente según se va produciendo.

La reacción 1 tiene lugar en fase gaseosa con un cambio en el número total de moles que puede seguirse midiendo la presión P del gas o el volumen V



Las reacciones que presentan color en un reactivo o producto pueden seguirse espectrofotométricamente, el observable es la absorbancia A . Reacción 2

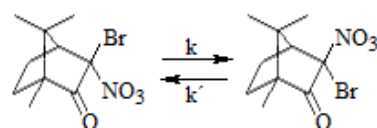


Medir la conductividad de una reacción también es un método indirecto para evaluar la concentración, siendo la conductividad el observable. Reacción 3



Solución no conductora \rightarrow Solución conductora

La rotación óptica α en compuestos ópticamente activos, es un observable que puede emplearse en la ecuación de velocidad integrada para dar seguimiento a la cinética. Reacción 4



Rn. 4

Mutarrotación del 7-bromonitroalcanfor

El tratamiento matemático considerado en la literatura (Harris, 1973; Barceló & Solís, 2010) tiene la condición de poner las expresiones de concentración en términos de observables λ en forma de cociente para eliminar los factores de proporcionalidad. En este artículo se derivan las ecuaciones de velocidad en términos de observables relacionando la gráfica de la curva de concentración molar en función del tiempo con la gráfica de observable en función del tiempo Figura 1 y Figura 2.

En la Figura 1 por correlación se observa que la concentración inicial de A ($C_{A,0}$) es proporcional a la diferencia del valor del observable al inicio de la reacción ($\lambda_{A,0}$), y en el tiempo infinito cuando la reacción ya no avanza ($\lambda_{A,\infty}$). En la Ecuación 1 se muestra la equivalencia para el consumo del reactivo A. De la misma Figura se observa que la concentración de A en el tiempo ($C_{A,t}$ o C_A) es proporcional a la

⁵ Fernández, L., Corral, E., Soto, M.L., Hernández, L., Estrada, J.M.D. Cinética de reacciones químicas a través de observables. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. Año 2016

diferencia entre el observable en el tiempo ($\lambda_{A,t}$) y el observable en el tiempo infinito ($\lambda_{A,\infty}$). En la Figura 2 y Ecuación 2 se muestra la equivalencia para el consumo de A.

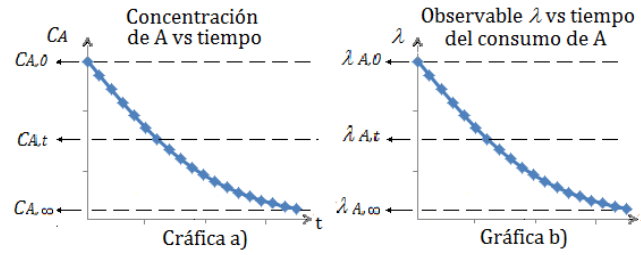


Figura 1. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del reactivo A en el tiempo en términos del observable λ . CA

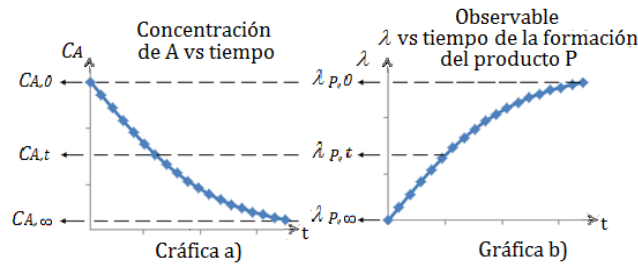


Figura 2. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del producto A en el tiempo en términos del observable λ

$$CA_{,0} \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 1}$$

$$CA_{,t} = CA \propto \lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 2}$$

En las Ecuaciones 3 y 4 se muestra la equivalencia entre la concentración de A en el tiempo cero y en el tiempo t para el producto P en función de observables.

$$CA_{,0} \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,0} \quad \text{Ec. 3}$$

$$CA_{,t} = CA \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t} \quad \text{Ec. 4}$$

La Figura 3 muestra las gráficas a) y b) que relacionan a la conversión X del reactivo A y su relación con su observable λ en una reacción bidireccional o reversible, cuya conversión final está en equilibrio dinámico Xe.

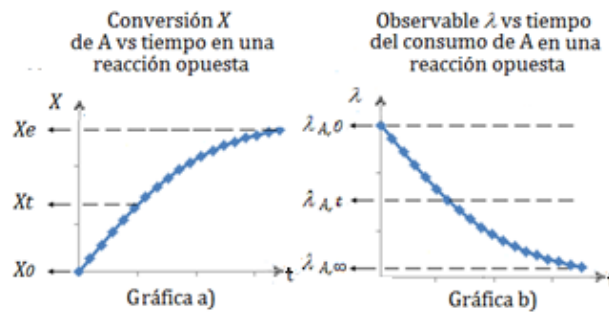


Figura 3. Gráfica a) Concentración del reactivo A en términos de la conversión X. Gráfica b) Conversión del producto A en el tiempo en términos del observable λ , para una reacción opuesta o bidireccional $A \leftrightarrow P$

La Ecuación 5 muestra la relación entre la conversión X del reactivo A, a cualquier tiempo y el observable. La Ecuación 6 muestra la relación entre la conversión en el equilibrio Xe y el observable.

$$X \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,t} \quad \text{Ec. 5}$$

$$X_e \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,e}$$

Ec. 6

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

| Orden | Ecuación de velocidad integrada en función de: | | |
|----------------|--|--|--|
| | La concentración A o conversión X | Del observable del reactivo A | Del observable del producto P |
| Uno | $\ln(CA/CA_0) = -kt$ | $\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty})/(\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty})] = kt$ | $\ln[(\lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,0})/(\lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t})] = kt$ |
| Uno reversible | $\ln[X_e/(X_e - X)] = (k CA_0/X_e)t$ | $\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,e})/(\lambda_{A,t} - \lambda_{A,e})] = (k CA_0/X_e)t$ | $\ln[(\lambda_{A,e} - \lambda_{A,0})/(\lambda_{A,e} - \lambda_{A,t})] = (k CA_0/X_e)t$ |
| Dos | $(CA_0 - CA)/CA = CA_0 kt$ | $(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,t})/(\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty}) = CA_0 kt$ | $(\lambda_{P,t} - \lambda_{P,0})/(\lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t}) = CA_0 kt$ |

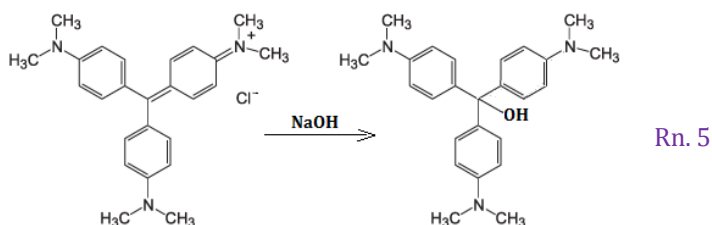
$$*X_e - X = \lambda_{A,t} - \lambda_{A,e}$$

La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental lo que lleva a errores inherentes a la experimentación: por el método empleado, el instrumento y el observador. La aplicación de un ajuste estadístico en observables, como se ha reportado en otros artículos sobre la pertinencia de ajustar datos experimentales (Fernández et al., 2015) tiene como objetivo obtener resultados más cercanos a los esperados. Metodología

Los datos del observable y tiempo se reportan para las siguientes reacciones

A) Mutarrotación del π -bromonitroalcanfor llevada a cabo en cloroformo a 14°C. Reacción 4

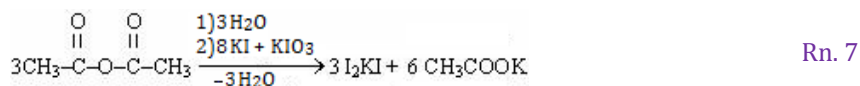
B) Cinética de una reacción química seguida colorimétricamente para verificar un mecanismo de reacción. Hidroxilación del cristal violeta CV. Reacción 5



C) Cinética de una reacción catalizada de agua oxigenada H_2O_2 . Reacción 6



D) Cinética de una reacción de pseudoprimer orden seguida por el método colorimétrico. Reacción 7



Los valores para: A) se obtuvieron de la literatura (Chang, 2002) Tabla 2. Para B) Tabla 4, C) Tabla 5 y D) Tabla 8, se tomaron de los resultados de los alumnos del Laboratorio de Cinética y Catálisis del “Manual de Prácticas de Cinética y Catálisis” (Ávila et al., 2012).

Resultados y discusión

A) La Tabla 2 presenta los datos de rotación óptica α y tiempo de la mutarrotación del π -bromonitroalcanfor

Tabla 2. Datos de tiempo y ángulo de rotación óptica α de una reacción bidireccional. Mutarrotación del π -bromoalcanfor

| Tiempo [horas] | Rotación óptica α [grados] |
|------------------------------|-----------------------------------|
| En el tiempo cero α_0 | 189 |
| 3 | 169 |
| 5 | 156 |
| 7 | 146 |
| 24 | 84.5 |
| 72 | 37.3 |
| En el equilibrio α_e | 31.3 |

La mutarrotación es un ejemplo de reacción bidireccional de orden 1 en ambos sentidos ($A \leftrightarrow B$). Se sigue polarimetricamente por el cambio de los ángulos de rotación óptica α .

Aplicando los datos a la ecuación de velocidad integrada en términos del observable α para la cinética bidireccional Ecuación 7, se obtiene el valor de la constante $K=k+k'$ con un coeficiente de correlación de 1. Tabla 3.

$$\ln [(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)] = Kt \quad \text{Ec. 7}$$

Tabla 3. Ecuación de velocidad integrada 7 en términos del observable α , el valor de K y el coeficiente de regresión

| Ecuación de regresión lineal de la velocidad integrada Ec. 7 | $K = k + k'$ | Coeficiente de regresión R^2 |
|--|--------------|--------------------------------|
| $y = 0.0454t + 0.0015$ | 0.0454 | 1 |

La Figura 3 muestra el gráfico que ajusta la Ecuación 7

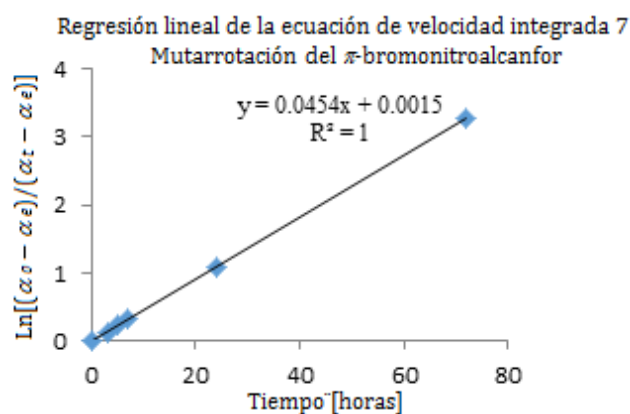


Figura 3. Recta ajustada de la cinética seguida con observable α de la mutarrotación del π bromonitroalcanfor

B) La Tabla 4 presenta los datos de absorbancia y tiempo de la hidroxilación del CV con la base NaOH (C_B)

TABLA 4 $C_{CV} = 5 \times 10^{-2} M$, $C_B = 2.5 M$

| CORRIDA 1, CV + 1 gota de base | | | CORRIDA 2, CV + 2 gota de base | | |
|--------------------------------|-------|---------------|--------------------------------|-------|---------------|
| Tiempo (min) | Abs | Pend. inicial | Tiempo (min) | Abs | Pend. inicial |
| 0 | 2,492 | m°_1 | 0 | 2,504 | m°_2 |
| 4 | 2,084 | -0,102 | 4 | 1,696 | -0,202 |
| 8 | 1,782 | | 8 | 1,148 | |
| 12 | 1,52 | | 12 | 0,760 | |
| 16 | 1,205 | | 16 | 0,511 | |
| 20 | 1,076 | | 20 | 0,358 | |
| 24 | 0,923 | | 24 | 0,264 | |
| 28 | 0,872 | | 28 | 0,208 | |

En la Figura 4 se muestra el gráfico de absorbancia vs tiempo de la disminución del color del CV cuando 2.5 mL van reaccionando con la base NaOH (1 y 2 gotas).

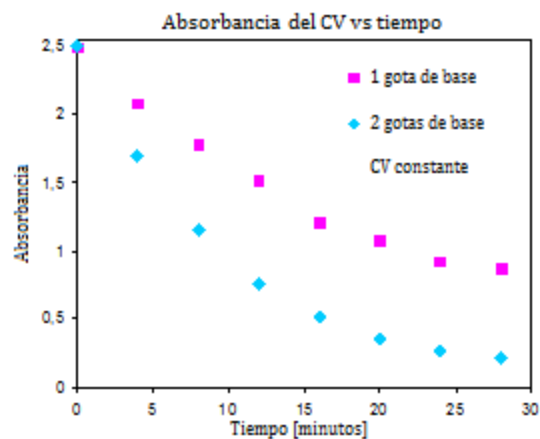


Figura 4. Variación de la absorbancia del CV cuando reacciona con NaOH. En rosa con 1 gota de base, en azul con 2 gotas

Se observa que al duplicar la concentración de la base C_B , se duplica la pendiente inicial m^0 (cambio de absorbancia/tiempo), así que la base interviene en la reacción con un orden parcial de 1. El orden global de la reacción es de orden 2. La ecuación de velocidad de la hidroxilación del CV es la Ecuación 8 confirmando la cinética concertada con intermediario tetraedral.

$$\text{Velocidad} = kC_{CV}C_B \quad \text{Ec. 8}$$

C) La Tabla 5 muestra los datos de cambio de presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2

Tabla 5

| Tiempo [s] | P [Mm Hg] |
|------------|-----------|
| 0 | 585.00 |
| 95 | 588.76 |
| 190 | 591.76 |
| 285 | 597.62 |
| 80 | 601.53 |
| 475 | 606.04 |
| 570 | 609.04 |
| 665 | 612.80 |
| 760 | 615.80 |
| 855 | 618.81 |
| 950 | 621.06 |
| 1045 | 624.07 |
| 1140 | 624.82 |
| 1235 | 626.32 |
| 1330 | 628.57 |
| 1425 | 629.32 |
| 1520 | 630.83 |
| 1615 | 631.58 |
| 1710 | 632.33 |

En la Figura 5 se muestra el gráfico de la presión y el tiempo de la descomposición catalítica del H_2O_2 ajustada con el método estadístico de Regresión Logística (Fernández et al., 2015)

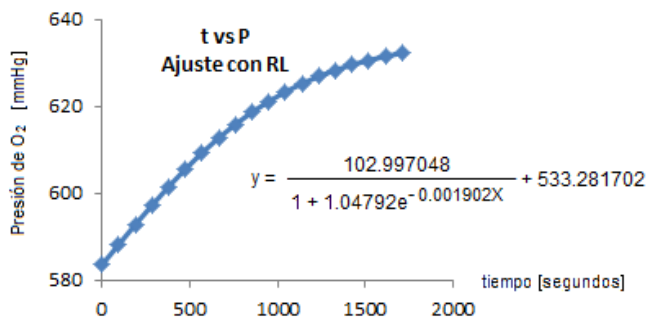


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs tiempo de la reacción $2\text{H}_2\text{O}_{2(\ell)} + \text{I}^-_{(\text{ac})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{O}_{2(\text{g})}$ ajustada con el método de Regresión Logística RL

En la Tabla 6 se calcula el logaritmo natural LN de las presiones ajustadas (leídas de la Figura 5 o calculadas con la ecuación de RL) para una cinética de orden 1 con observable.

Tabla 6

| Tiempo [s] | Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$ | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ |
|------------|--|---------------------------------------|
| 285 | 597.28 | 0.3305 |
| 380 | 601.55 | 0.4608 |
| 475 | 605.58 | 0.6014 |
| 570 | 609.33 | 0.7527 |
| 665 | 612.77 | 0.9151 |
| 760 | 615.88 | 1.0892 |
| 855 | 618.68 | 1.2763 |
| 950 | 621.16 | 1.4781 |

$P_0 = 583.58 \text{ mm Hg}$ $P_f = 632.27 \text{ mm Hg}$

La Tabla 7 muestra el cálculo de la constante de velocidad k a través del observable presión del oxígeno de la descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y los datos de presión de la curva P y T ajustada con la regresión logística RL y la calculadora científica Texas Voyage™ 200 (Fernández & González, 2015; Texas instruments, 2004) Figura 5.

Tabla 7

| Ecuación ajustada $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P} \text{ vs. } t$ | k [s^{-1}] |
|--|----------------------------|
| $y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$ | 0.0017 |

D) La Tabla 8 muestra los datos de absorbancia y tiempo de la reacción de hidrólisis de una gota de anhídrido acético disuelto en una celda del espectrofotómetro Genesys en 2.5 mL de H_2O_2 un pequeño cristal de yoduro y otro de peryodato, reacción de pseudoprimer orden. Se sigue la absorbancia del I_2KI

Tabla 8. Datos de absorbancia y tiempo de la hidrólisis de una gota de anhídrido acético, y un cristal de I^- y otro de IO_3^- Serie 2 rosa en la Figura 6

| Tiempo [seg] | Absorbancia [A_{tl}] |
|--------------|---------------------------------|
| 0 | 0,000 |
| 90 | 0,206 |
| 180 | 0,560 |

| | |
|-------|-------------|
| 270 | 0,925 |
| 360 | 1,230 |
| 450 | 1,440 |
| 540 | 1,560 |
| 630 | 1,660 |
| 720 | 1,720 |
| 810 | 1,760 |
| 900 | 1,800 |
| 960 | 1,850 |
| 990 | 1,850 |
| 1,080 | 1,850 A_f |

En la Figura 6 se observan graficados en puntos azules los datos de absorbancia A y tiempo t de la reacción de hidrólisis del anhídrido acético, reacción de pseudoprimer orden, alcanzando el equilibrio demasiado rápido. En puntos rosas la cinética con una gota de anhídrido, un cristal de yodo y otro de yodato, la reacción se hace lo suficientemente lenta para aplicar el método integral de primer orden con la absorbancia del triyoduro formado I_3^- (I_2KI) como observable.

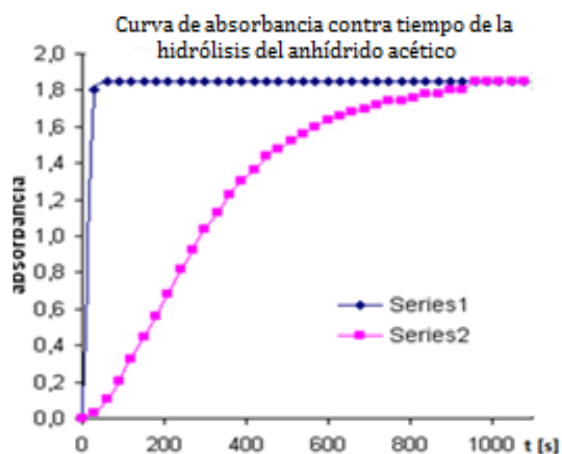
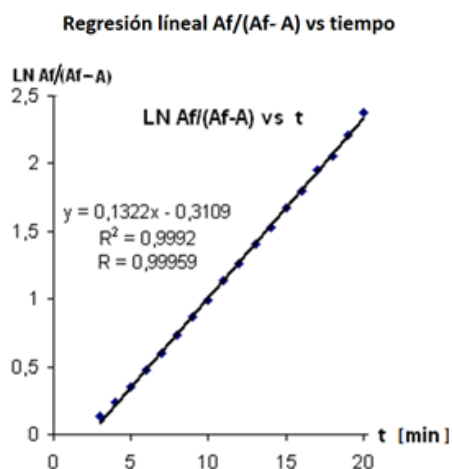


Figura 6. Absorbancia A del I_3^- formado en la hidrólisis del anhídrido acético. Reacción de pseudoprimer orden



Conclusiones

1. En este artículo se rescata el concepto de observable con ejemplos de reacciones que se monitorean con la rotación óptica y la absorbancia, métodos indirectos de medir el cambio de concentración en el tiempo de reactivos o productos.
2. El uso de observables implica un instrumento que bien calibrado evita el error humano en la medición de la concentración, la cual resulta ser más exacta
3. La cinética se monitorea con mayor agilidad
4. Se evita el lavado de gran cantidad de material de vidrio
5. Las cinéticas son más limpias
6. Se evita el paso del cálculo de concentración a partir de su relación con la concentración por lo que hay ahorro de tiempo
7. El ajuste de las curvas de concentración con métodos estadísticos (no aplicados en los textos de cinética) mejoran el ajuste de datos, haciendo más significativo el aprendizaje
8. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

En la Tabla 5 se muestran los datos experimentales de concentración y tiempo de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con yoduro B)

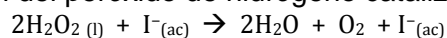


Tabla 5. Datos experimentales de Presión y tiempo de la descomposición H_2O_2 catalizada con yoduro

| Tiempo [s] | P [Mm Hg] |
|------------|-----------|
| 0 | 585.00 |
| 95 | 588.76 |
| 190 | 591.76 |
| 285 | 597.62 |
| 380 | 601.53 |
| 475 | 606.04 |
| 570 | 609.04 |
| 665 | 612.80 |
| 760 | 615.80 |
| 855 | 618.81 |
| 950 | 621.06 |
| 1045 | 624.07 |
| 1140 | 624.82 |
| 1235 | 626.32 |
| 1330 | 628.57 |
| 1425 | 629.32 |
| 1520 | 630.83 |
| 1615 | 631.58 |
| 1710 | 632.33 |

La Figura 3 muestra el diagrama de dispersión entre las variables: tiempo y concentración de la reacción B) la descomposición del agua oxigenada catalizada por yoduro.

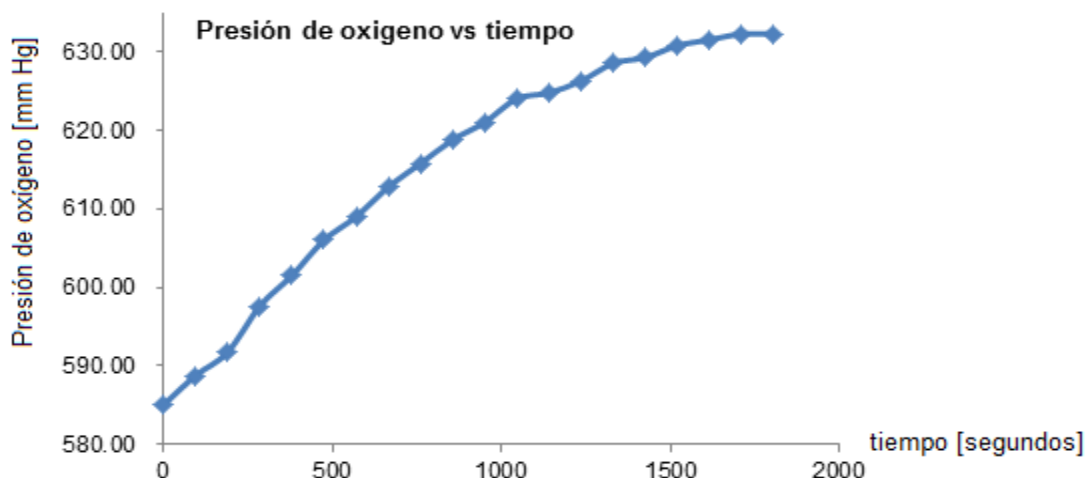


Figura 3. Curva de Concentración y tiempo de la descomposición catalítica de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ con $\text{I}^-(\text{ac})$

La Tabla 5 presenta el cálculo de la constante de velocidad k con el método integral para la reacción B) descomposición del agua oxigenada y la Tabla 6 el cálculo de k con la curva presión de oxígeno generado en el tiempo con **ajuste logístico** como se muestra en la Figura 4

Tabla 5. Cálculo de k con el observable presión de O_2 de B) catálisis de H_2O_2 con I^- Método integral

| Tiempo [s] x | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P} \text{ vs. } t$ | k [s ⁻¹] |
|-----------------|---------------------------------------|---|-------------------------|
| 285 | 0.3101 | $y = 0.0017x - 0.2166$ $R^2 = 0.994$ | 0.0017 |
| 380 | 0.4296 | | |
| 475 | 0.5878 | | |
| 570 | 0.7092 | | |
| 665 | 0.8850 | | |
| 760 | 1.0521 | | |
| 855 | 1.2528 | | |
| 950 | 1.4351 | | |

Tabla 6. Cálculo de k a través del observable presión del oxígeno de B) descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y curva presión vs. tiempo ajustada con la regresión logística

| Tiempo [s] x | Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$ | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P} \text{ vs. } t$ | k [s ⁻¹] |
|-----------------|--|---------------------------------------|---|-------------------------|
| 285 | 597.28 | 0.3305 | $y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$ | 0.0017 |
| 380 | 601.55 | 0.4608 | | |
| 475 | 605.58 | 0.6014 | | |
| 570 | 609.33 | 0.7527 | | |
| 665 | 612.77 | 0.9151 | | |
| 760 | 615.88 | 1.0892 | | |
| 855 | 618.68 | 1.2763 | | |
| 950 | 621.16 | 1.4781 | | |

$P_o = 583.58 \text{ mm Hg}$ $P_f = 632.27 \text{ mm Hg}$

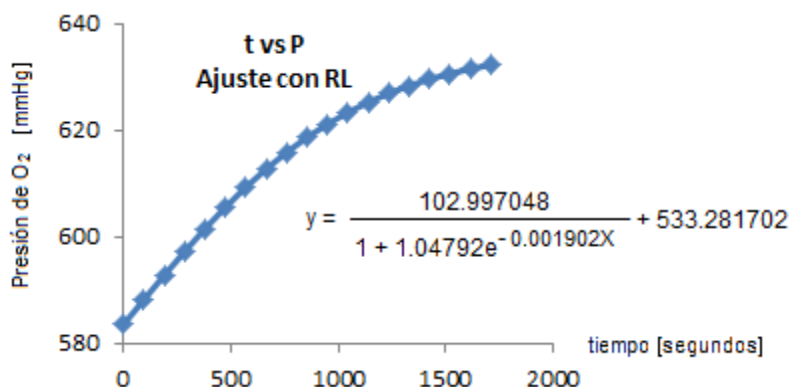


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs. tiempo de la reacción $2\text{H}_2\text{O}_2 (\ell) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2(\text{g})$ ajustada con el método de regresión logística

Aplicando el método logístico a la curva concentración de H_2O_2 frente a tiempo proporciona un mejor ajuste en el cálculo de k , de un coeficiente de regresión de 0.994 a 0.9949 con una k de 0.0017 s^{-1} .

En la Tabla 5 se muestran los datos experimentales de concentración y tiempo de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con yoduro B)



Tabla 5. Datos experimentales de Presión y tiempo de la descomposición H_2O_2 catalizada con yoduro

| Tiempo [s] | P [Mm Hg] |
|------------|-----------|
| 0 | 585.00 |
| 95 | 588.76 |
| 190 | 591.76 |
| 285 | 597.62 |
| 380 | 601.53 |
| 475 | 606.04 |
| 570 | 609.04 |
| 665 | 612.80 |
| 760 | 615.80 |
| 855 | 618.81 |
| 950 | 621.06 |
| 1045 | 624.07 |
| 1140 | 624.82 |
| 1235 | 626.32 |
| 1330 | 628.57 |
| 1425 | 629.32 |
| 1520 | 630.83 |
| 1615 | 631.58 |
| 1710 | 632.33 |

La Figura 3 muestra el diagrama de dispersión entre las variables tiempo y concentración de la reacción B) la descomposición del agua oxigenada catalizada por yoduro.

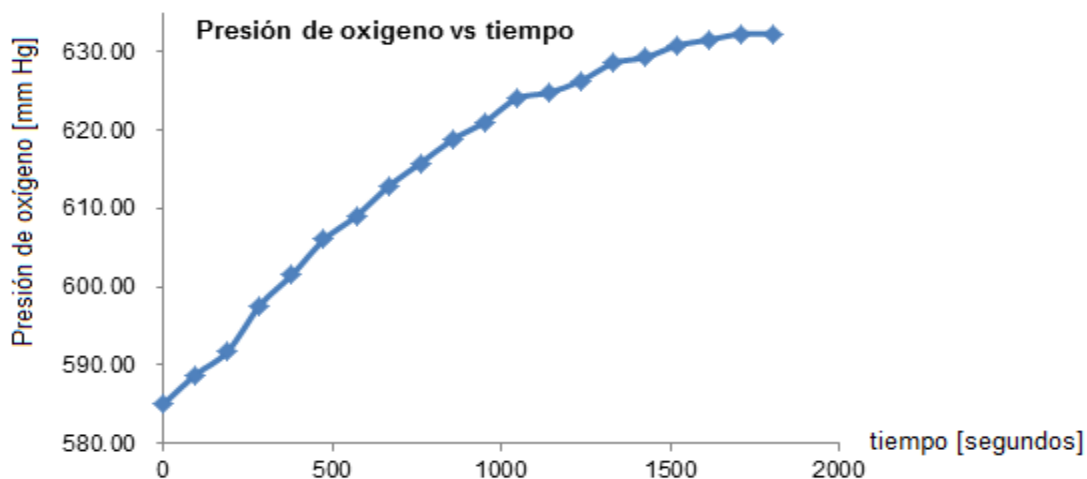


Figura 3. Curva de Concentración y tiempo de la descomposición catalítica de $H_2O_2(l)$ con I^- (ac)

La Tabla 5 presenta el cálculo de la constante de velocidad k con el método integral para la reacción B) descomposición del agua oxigenada y la Tabla 6 el cálculo de k con la curva presión de oxígeno generado en el tiempo con ajuste logístico como se muestra en la Figura 4

Tabla 5. Cálculo de k con el observable presión de O_2 de B) catálisis de H_2O_2 con I^- Método integral

| Tiempo [s] x | $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t | k [s ⁻¹] |
|-----------------|--------------------------------|---|-------------------------|
| 285 | 0.3101 | $y = 0.0017x - 0.2166$ $R^2 = 0.994$ | 0.0017 |
| 380 | 0.4296 | | |
| 475 | 0.5878 | | |
| 570 | 0.7092 | | |
| 665 | 0.8850 | | |
| 760 | 1.0521 | | |
| 855 | 1.2528 | | |
| 950 | 1.4351 | | |

Tabla 6. Cálculo de k a través del observable presión del oxígeno de B) descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y curva presión vs. tiempo ajustada con la regresión logística

| Tiempo [s] x | Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$ | $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t | k [s ⁻¹] |
|-----------------|---|--------------------------------|---|-------------------------|
| 285 | 597.28 | 0.3305 | $y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$ | 0.0017 |
| 380 | 601.55 | 0.4608 | | |
| 475 | 605.58 | 0.6014 | | |
| 570 | 609.33 | 0.7527 | | |

| | | | | |
|-----|--------|--------|--|--|
| 665 | 612.77 | 0.9151 | | |
| 760 | 615.88 | 1.0892 | | |
| 855 | 618.68 | 1.2763 | | |
| 950 | 621.16 | 1.4781 | | |

$P_o = 583.58 \text{ mm Hg}$ $P_f = 632.27 \text{ mm Hg}$

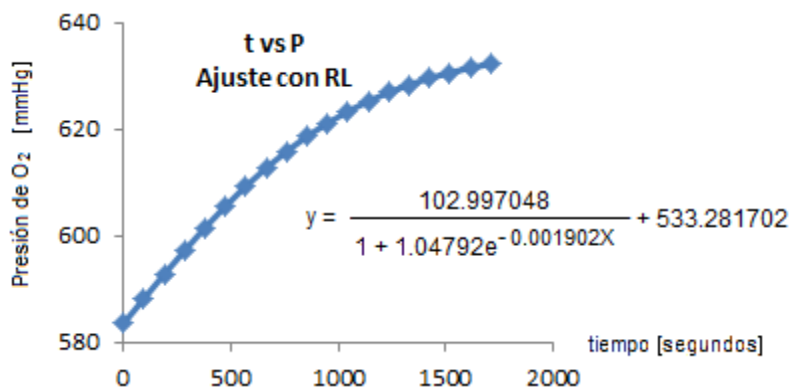


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs. tiempo de la reacción $2\text{H}_2\text{O}_2 (\ell) + \text{I}^- (\text{ac}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g})$ ajustada con el método de regresión logística

Aplicando el método logístico a la curva concentración de H_2O_2 frente a tiempo proporciona un mejor ajuste en el cálculo de k , de un coeficiente de regresión de 0.994 a 0.9949 con una k de 0.0017 s^{-1} .

En la Tabla 4 se muestran los datos experimentales del observable presión y tiempo de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con yoduro B). La Figura 2 muestra la curva ajustada P vs. t con una Regresión Logística



Tabla 4. Datos Exp. de Presión y tiempo de B) reacción de descomposición de H_2O_2 catalizada con I^-

| Tiempo [s] | P [mmHg] | Tiempo [s] | P [mmHg] | Tiempo [s] | P [mmHg] |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| 0 | 585.00 | 665 | 612.80 | 1330 | 628.57 |
| 95 | 588.76 | 760 | 615.80 | 1425 | 629.32 |
| 190 | 591.76 | 855 | 618.81 | 1520 | 630.83 |
| 285 | 597.62 | 950 | 621.06 | 1615 | 631.58 |
| 380 | 601.53 | 1045 | 624.07 | 1710 | 632.33 |
| 475 | 606.04 | 1140 | 624.82 | | |
| 570 | 609.04 | 1235 | 626.32 | | |

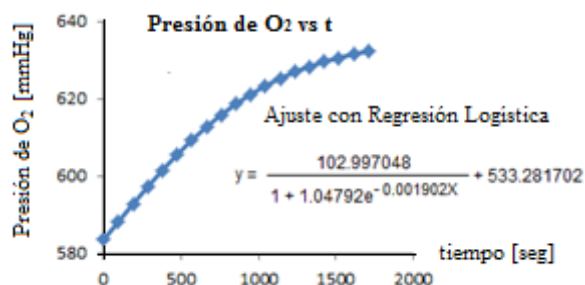


Figura 2. Curva P_{O_2} vs. t de la descomposición de H_2O_2 ajustada logísticamente (RL)

La Tabla 5 presenta el cálculo de la constante k con el método integral para la reacción B) considerada de orden 1 y el cálculo con la presión ajustada logísticamente de la curva Presión versus tiempo como se muestra en la Figura 2.

Tabla 5. Cálculo de k por el método integral con el observable presión de O_2 de B) catálisis de H_2O_2 . Y con la Presión ajustada logísticamente

| Tiempo [s] x | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. | k [s ⁻¹] | Presión de O ₂ ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.$ | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada* $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t | k^* [s ⁻¹] |
|--------------------|---------------------------------------|---|---------------------------|---|---------------------------------------|--|-----------------------------|
| 285 | 0.310 | y = 0.0017x - 0.2166 R ² = 0.994 | 0.0017 | 597.28 | 0.3305* | y = 0.0017x - 0.2 R ² = 0.9949 | 0.0017 |
| 380 | 0.429 | | | 601.55 | 0.4608* | | |
| 475 | 0.587 | | | 605.58 | 0.6014* | | |
| 570 | 0.709 | | | 609.33 | 0.7527* | | |
| 665 | 0.885 | | | 612.77 | 0.9151* | | |
| 760 | 1.052 | | | 615.88 | 1.0892* | | |
| 855 | 1.252 | | | 618.68 | 1.2763* | | |
| 950 | 1.435 | | | 621.16 | 1.4781* | | |

Presiones ajustadas y cálculos con estos valores $P_0 = 583.58 \text{ mm Hg}^$ $P_f = 632.27 \text{ mm Hg}^*$

Aplicando el método logístico a la curva del observable presión de H₂O₂ frente a tiempo proporciona un mejor ajuste en el cálculo de k , de un coeficiente de regresión de 0.994 a 0.9949 con un valor de k de 0.0017 s⁻¹.